



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

*Síntese, Caracterização e Propriedades de Materiais Híbridos
formados entre Polianilina e Óxidos de Vanádio obtidos pelo
Processo Sol-Gel.*

Aluno: Willian Gonçalves Menezes

Orientador: Aldo José Gorgatti Zarbin

Co-orientadora: Jaísa Fernandes Soares

Data de admissão PPGQ: 25/02/2005

Curitiba

2007

Aos meus pais, Luiz e Nelcina, que sempre me apoiaram incondicionalmente,
dedico esta dissertação.

Uma singela homenagem a quem tanto amo.

*"Seria impossível a um filho retribuir a seus pais toda a afável bondade,
mesmo que pudesse, durante cem longos anos, carregar seu pai no ombro
direito e sua mãe no esquerdo."*

S. Gautama

À minha irmã, Alyne, e à minha avó, Vera, por todo o incentivo, apoio,
auxílio, paciência, carinho e amor.

À memória do meu avô Nelson, pois gostaria muito de ver este trabalho.

AGRADECIMENTOS

- ◆ A Deus;
- ◆ Ao Professor Aldo J. G. Zarbin pela orientação, amizade, paciência, confiança e total auxílio e incentivo desde a iniciação científica;
- ◆ A Professora Jaísa Fernandes Soares pela co-orientação, apoio, preocupação, carinho e incentivo desde a iniciação científica;
- ◆ Aos professores Fernando Wypych e Márcio Peres Araújo por terem participado da banca do Exame de Qualificação;
- ◆ Aos professores Roberto M. Torresi (IQ-USP/SP) e Fernando Wypych por terem participado da banca e terem dedicado parte do seu tempo a este trabalho;
- ◆ A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES – pela concessão da bolsa de estudos;
- ◆ Aos amigos do GQM: Aline, Eryza, Salsicha (Edson), Humberto, Má (Marcela), Mari (Mariane), Deise e Mascote (Eduardo);
- ◆ A todos os companheiros do LabQAM: Prof. Patício P. Zamora, Prof. Marco T. Grassi, Kely, Elaine, Adriane, Giovane, Daniela, Danielle, Vanessa, Carol, Ramon, David, Bárbara, Gilcélia, e Luiz;
- ◆ Aos ex-“Labqamnianos” pelos agradáveis momentos de descontração e pela ótima convivência no Lab, em especial: Elizabética (Elizabeth), Elias, Carla, Claudinho, Fernando, Gi (Giselle) e Ellen;
- ◆ A UFPR pela sólida formação proporcionada;
- ◆ Aos professores da UFPR, em especial aos do Departamento de Química;

- ♦ A professora Orliney M. Guimarães pela atenção e auxílio desde minha chegada ao Departamento de Química quando ainda calouro;
- ♦ Ao LME/LNLS (Campinas/SP) e ao CMET/UFPR pelas imagens de microscopia eletrônica de transmissão;
- ♦ A Dayane M. Reis por todas as sínteses do precursor e pelas discussões dos resultados;
- ♦ A Marcela M. Oliveira pelas medidas de MET e HRTEM além da amizade;
- ♦ A Eryza G. Castro pelo total auxílio e pelas várias discussões que contribuíram muito para este trabalho, desde a primeira destilação da anilina;
- ♦ Ao Leandro M. Tosta pela amizade e por todas as discussões e ainda a seus pais (Paulo e Nelli) pelo apoio, pelos ótimos momentos de descontração e pelos almoços de domingo;
- ♦ A todo o corpo técnico-administrativo da UFPR;
- ♦ A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a elaboração deste trabalho;
- ♦ Aos amigos e colegas do pensionato (pensão da Simone) e da república onde morei durante minha formação: Simone, Maísa, Dona Célia, Sandrão, Samira, Flávia, Jú, Renata, Vlândia, Augusto, Tomás, Wazen, Leandrinho, Felipe, Cursinho, Takechi, Mineiro, Parceiro, Machado, Samuel, Gaúcho, Ricardo, Diego, Baiano, Gallo, Max, Júlio, Thiago;
- ♦ Àquela que me acolheu desde o primeiro dia de aula nesta universidade com um afável sorriso e com quem costumava conversar durante as aulas, na fila do RU, no laboratório, na salinha, na calçada do almoxarifado e por telefone – Aline Tiboni; ao seu lado, com tudo que vivemos juntos, eu pude descobrir o verdadeiro significado da palavra AMIZADE – **Muito obrigado por tudo!**

- ♦ A todos os GRANDES amigos que fiz nesta cidade, desde a graduação até o presente momento, e que levarei comigo do lado esquerdo do peito: Humberto, Daniel, Tainha e Bárbara – principais “suportes” durante minha jornada nesta cidade;
- ♦ A todos os “meus” professores de Carmo-RJ pelo incentivo e por contribuírem para minha formação, em especial: Tia Ana, Tia Guguta, Tia Dalva, Dona Laís, Tia Eloísa, Robinho e Moanice.
- ♦ Aos funcionários do Colégio Estadual Professor Aurélio Duarte, por serem sempre atenciosos e não medirem esforços para atender aos meus pedidos (históricos, diploma, declarações,...) em especial a Regininha e Ana Lúcia;
- ♦ Aos amigos e colegas que deixei em minha cidade natal (Carmo-RJ): Rafael Habib, Fábio Habib, Fabrício, Maurício, Monique, Thaís, Alex, Rômulo (Light), Samuel, Klayton, Arruda, Jimmer, Pricila, Fabiano, Bruno, Júnior, Tiãozinho, Brancão, Ana Paula, Gleice, Fábio, Rogéria, Gilcimar, Merica, Cabrita, Marcinho, Sandro, Marinete, Eneias, Tada, Elcio, Dona Leonir, Zezé, Lozane, Glaciele, Marise; entre outros que sempre torceram por mim;
- ♦ Aos amigos da Igreja Assembléia de Deus – Ministério Leví Gasparian por todas as orações;
- ♦ A duas pessoas muito importantes em minha vida, pelas quais eu tenho um enorme carinho: Elias e Diogo – ***Ich liebe euch!***;
- ♦ A melhor irmã do mundo, *Alyne*, por todo o amor, incentivo, atenção, carinho, cumplicidade e amizade – ***“TADOLO” maninha!***;
- ♦ A toda minha família: meu avô Nelson (*in memorian*), Tio Gonzaga, Tia Silvana, Ismael, Daniel, Tio Jorge, Tia Denise, Nem (*primo-irmão*), Nathália, Priscila, Giovanna, Tia Teresa, Nequinha, Marcelo, Tia Nete, Marlene, Tia Fátima, Tio Ney, Daniel, Fabrício, Tia Elza (*in memorian*), Tio Domingos (*in*

memorian), Tia Carminha, Tio William, Guilherme, Luis, Cássia, Tia Lenir, Tia Zezé, Tia Noemia, Tio Alvibar, Tia Sueli, Tia Auxiliadora, Selma;

- ♦ E um agradecimento muito especial àqueles que foram, são e sempre serão os principais responsáveis por chegar onde cheguei: meus pais, *Luiz* e *Nelcina*, e minha avó, *Vera*. Agradeço a vocês todo(a) amor, carinho, apoio, incentivo, compreensão, dedicação e auxílio desde a graduação e por muitas vezes terem desistido de seus próprios sonhos para realizarem o meu – **AMO VOCÊS!**

SUMÁRIO

Lista de Abreviaturas e Siglas.....	ix
Lista de Figuras.....	xii
Lista de Tabelas.....	xvi
Resumo.....	xvii
Abstract.....	xix
 1. Introdução.....	 1
1.1. Materiais Híbridos Orgânico/Inorgânicos.....	1
1.2. Polímeros Condutores.....	5
1.2.1. Polianilina.....	10
1.3. Óxidos de Vanádio.....	18
1.4. Processo Sol-Gel.....	24
1.5. O Complexo Binuclear $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$	29
 2. Objetivos.....	 31
2.1. Objetivos Gerais.....	31
2.2. Objetivos Específicos.....	31
 3. Experimental.....	 32
3.1. Reagentes.....	32
3.2. Síntese do precursor $[V_2(\text{OPr}^i)_8]$	32
3.3. Síntese dos óxidos de vanádio pelo processo sol-gel.....	32
3.4. Síntese química dos híbridos polianilina/óxidos de vanádio.....	33
3.5. Caracterização física das amostras.....	34

3.5.1. Difractometria de Raios X (DRX)	34
3.5.2. Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (IV-TF).....	35
3.5.3. Espectroscopia Vibracional RAMAN.....	35
3.5.4. Espectroscopia na região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis-NIR).....	35
3.5.5. Espectroscopia por Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE).....	35
3.5.6. Voltametria Cíclica.....	35
3.4.7. Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	36
4. Resultados e Discussão.....	37
4.1. Caracterização dos óxidos obtidos através do processamento sol-gel do precursor $[V_2(OPr^i)_8]$	37
4.2. Caracterização dos híbridos formados entre a polianilina e os óxidos de vanádio.....	57
5. Conclusões.....	84
6. Etapas Futuras.....	86
7. Referências Bibliográficas.....	87

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Å = angstroms

BC = banda de condução

BV = banda de valência

CSA = Canphosulfonic Acid (ácido canforsulfônico)

cm = centímetro

c = concentração

°C = graus centígrados

d = distância interplanar

DRX = difração de raios X

δ = deformação angular

e⁻ = elétron

FTO = óxido de estanho dopado com flúor

g = grama

h = hora

HRTEM = High Resolution Transmission Electronic Microscopy (microscopia eletrônica de transmissão em modo de alta resolução)

I = corrente

IV-TF = infravermelho com transformada de Fourier

K = Kelvin

L = litros

LED = light emitting diode (diodo emissor de luz)

λ = comprimento de onda

m = metro

mL = mililitros

mg = miligramas

mV = milivolt

MET = microscopia eletrônica de transmissão

min. = minuto

μL = microlitros

nm = nanômetros

NPs = nanopartículas

OPrⁱ = isopropóxido

ORTEP = Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot

PC = polímeros condutores

PAni = polianilina

PA = poliacetileno

PP = politiofeno

PPI = polipirrol

PVG = porous Vycor glass (vidro poroso Vycor)

ppm = partes por milhão

pH = potencial hidrogeniônico

% = porcentagem

RPE = ressonância magnética eletrônica

Sn2 = reação de substituição nucleofílica de segunda ordem

s = segundos

S = sólido

SE = sal esmeraldina

σ = condutividade

TEOS = tetraetil-orto-silano

TGA = Termogravimetric analysis (análise termogravimétrica)

t = tonelada

T = temperatura

θ = ângulo

u. a. = unidades arbitrárias

UV-Vis = ultravioleta - visível

VOx = óxido de vanádio obtido neste trabalho a partir do processamento sol-gel do precursor alcóxido $[V_2(OR)_8]$

vs = *versus*

V = Volt

ν = estiramento

ν_s = estiramento simétrico

ν_{as} = estiramento assimétrico

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estruturas de alguns polímeros condutores, em sua forma neutra.....	6
Figura 2: Comparação da condutividade dos PCs com alguns materiais onde PA = poliacetileno, PAni = polianilina, PP = politiofeno e PPI = polipirrol.....	7
Figura 3: Aplicações tecnológicas dos polímeros condutores.....	10
Figura 4: Esquema de interconversão entre as diferentes formas da polianilina.....	12
Figura 5: Representação esquemática do transporte de carga via pôlaron na polianilina.....	13
Figura 6: Efeito da dopagem secundária na polianilina.....	14
Figura 7: Variação do rendimento da reação e condutividade como função do valor de K, onde “o” é KIO_3 e “x” é $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	16
Figura 8: Mecanismo proposto para polimerização da anilina.....	17
Figura 9: Diagrama esquemático com regiões de estabilidade de diversas espécies de vanádio em soluções aquosas à 25°C em função da concentração (m_v) e do pH.....	20
Figura 10: Formação de géis de V_2O_5 via condensação de precursores neutros $[\text{VO}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$: (a) expansão do número de coordenação e (b) condensação.....	21
Figura 11: Representação esquemática das fitas de V_2O_5 mostrando sua estrutura detalhada.....	22

Figura 12: Representação da estrutura cristalina do V_2O_5	23
Figura 13: Possibilidades de processamento do material produzido através do processo sol-gel.....	25
Figura 14: Representação ORTEP da estrutura molecular do complexo $[V_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_6]$	30
Figura 15: Representação esquemática dos procedimentos para a preparação das diferentes amostras híbridas obtidas.....	34
Figura 16: Difratogramas de raios X dos sólidos: (a) VO_x e (b) V_2O_5	37
Figura 17: Espectro IV-TF dos óxidos de vanádio: (a) VO_x e (b) V_2O_5	41
Figura 18: Espectros UV-Vis de dispersões aquosas dos óxidos VO_x e V_2O_5	42
Figura 19: Espectros UV-Vis em modo de refletância obtidos diretamente a partir do sólido VO_x	43
Figura 20: Espectros Raman dos óxidos: (I) VO_x e (II) V_2O_5 coletados com diferentes energias de laser: (a) laser verde ($\lambda=514$ nm) e (b) laser vermelho ($\lambda=632,8$ nm).....	44
Figura 21: Espectros de RPE dos sólidos VO_x e V_2O_5 obtidos a: (a) 300 K e (b) 77 K.....	47
Figura 22: Imagens de MET de VO_x	50
Figura 23: Imagens de HRTEM de VO_x	51
Figura 24: Imagens de MET de V_2O_5	53
Figura 25: Imagens de HRTEM do V_2O_5	54

Figura 26: Voltamograma obtido a partir de um filme fino de VOx. $v=50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	55
Figura 27: Voltamogramas obtidos a partir de um filme fino de VOx. $v=50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	56
Figura 28: Voltamogramas obtidos a partir de um filme fino de V_2O_5 . $v=50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	57
Figura 29: Espectros de IV-TF do sólido VOx (a) e dos materiais híbridos PAni/VOx 0,5:1 (b), PAni/VOx 1:1 (c) e PAni/VOx 2:1 (d).....	58
Figura 30: Espectros de IV-TF do sólido V_2O_5 (a) e dos materiais híbridos PAni/ V_2O_5 0,5:1 (b), PAni/ V_2O_5 1:1 (c) e PAni/ V_2O_5 2:1 (d).....	59
Figura 31: Estrutura da polianilina, forma sal esmeraldina, dopada com HCl.....	60
Figura 32: Esquema representativo da interação entre a PAni e o V_2O_5	61
Figura 33: Espectros Raman das amostras VOx e PAni/VOx coletados com diferentes energias: (I) laser verde ($\lambda=514 \text{ nm}$) e (II) laser vermelho ($\lambda=632,8 \text{ nm}$) - (a) VOx, (b) PAni/VOx 0,5:1, (c) PAni/VOx 1:1 e (d) PAni/VOx 2:1.....	63
Figura 34: Espectros Raman das amostras V_2O_5 e PAni/ V_2O_5 coletados com diferentes energias: (I) laser verde ($\lambda=514 \text{ nm}$) e (II) laser vermelho ($\lambda=632,8 \text{ nm}$) - (a) V_2O_5 , (b) PAni/ V_2O_5 0,5:1, (c) PAni/ V_2O_5 1:1 e (d) PAni/ V_2O_5 2:1.....	64
Figura 35: Espectros de RPE dos materiais híbridos PAni/VOx $n:m$ obtidos à 300 K.....	66
Figura 36: Espectros de RPE dos materiais híbridos PAni/ V_2O_5 $n:m$ obtidos à: (a) 300 e (b) 77 K.....	68

Figura 37: Difractogramas de raios X das amostras: VOx e PAni/VOx <i>n:m</i> (a) e V ₂ O ₅ e PAni/V ₂ O ₅ <i>n:m</i> (b). Al=Alumínio do porta-amostra.....	69
Figura 38: Imagens de MET da amostra PAni/VOx 0,5:1.....	70
Figura 39: Imagens de MET da amostra PAni/VOx 1:1.....	71
Figura 40: Imagens de MET da amostra PAni/VOx 2:1.....	72
Figura 41: Modelo esquemático da transformação morfológica do VOx frente à reação com a anilina.....	73
Figura 42: Imagens de HRTEM da amostra PAni/VOx 1:1.....	75
Figura 43: Imagens de MET da amostra PAni/V ₂ O ₅ 0,5:1.....	76
Figura 44: Imagens de MET da amostra PAni/V ₂ O ₅ 1:1: (a), (b) e (c) em campo claro e (d) em campo escuro.....	77
Figura 45: Imagens de MET da amostra PAni/V ₂ O ₅ 2:1.....	78
Figura 46: Imagens de HRTEM da amostra PAni/V ₂ O ₅ 1:1.....	79
Figura 47: Representação esquemática da transformação morfológica do V ₂ O ₅ frente à reação com a anilina.....	80
Figura 48: Voltamogramas das amostras híbridas PAni/VOx <i>n:m</i>	81
Figura 49: Voltamogramas das amostras híbridas PAni/V ₂ O ₅ <i>n:m</i>	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Comparação das propriedades mecânicas entre os polímeros orgânicos e óxidos metálicos.....	4
Tabela 2: Comparação entre os dados de difração de raios X observados para a amostra VOx e o óxido $V_{10}O_{24}.12H_2O$. Os valores entre parênteses indicam a intensidade relativa dos picos.....	38
Tabela 3: Comparação entre os dados de difração de raios X observados para o produto resultante do tratamento térmico do VOx a 400 °C e o V_2O_5 . Os valores entre parênteses indicam a intensidade relativa dos picos.....	39
Tabela 4: Principais bandas observadas nos espectros IV-TF do VOx e V_2O_5 , e respectivas atribuições tentativas.....	41
Tabela 5: Comparação entre as bandas (em cm^{-1}) observadas nos espectros Raman da amostra V_2O_5 com os dados da literatura.....	46
Tabela 6: Comparação entre as bandas observadas nos espectros IV-TF das amostras PAni/VOx e PAni/ V_2O_5 com os dados da literatura descritos para a PAni-SE.....	62
Tabela 7: Comparação entre as bandas observadas nos espectros Raman das amostras PAni/VOx e PAni/ V_2O_5 com os dados da literatura descritos para a PAni-SE.....	65

RESUMO

O presente trabalho discute a obtenção de diferentes óxidos de vanádio através do processamento sol-gel de um novo alcóxido precursor de vanádio(IV), $[V_2(OR)_8]$ (OR = isopropóxido), e a utilização desses óxidos como fração inorgânica no desenvolvimento de novos materiais híbridos formados com a polianilina.

O óxido de vanádio obtido a 55 °C (VOx) foi caracterizado por espectroscopias IV-TF, Raman, RPE e UV-Vis (modos absorvância e refletância), bem como por DRX, MET (modo baixa e alta resolução), TGA, difração de elétrons e voltametria cíclica. Os resultados indicam que este óxido possui valência mista (IV/V), com estequiometria provável $V_{10}O_{24}.nH_2O$ e estrutura lamelar facilmente esfoliável em dispersões aquosas. O tratamento térmico do VOx a 400 °C ao ar levou à formação de nanopartículas esféricas de V_2O_5 (5-20 nm), que também foram caracterizadas pelo conjunto de técnicas listadas anteriormente. Os resultados obtidos através da técnica de voltametria cíclica mostraram uma excelente capacidade de inserção de íons lítio para o VOx, além de uma alta reversibilidade no processo de inserção/desinserção de íons Li^+ . Essas propriedades indicam que o VOx seja um material promissor para aplicação em cátodos de baterias recarregáveis. Bons resultados também foram obtidos para o V_2O_5 .

Para a síntese dos materiais híbridos, os óxidos VOx e V_2O_5 foram adicionados a soluções ácidas de anilina em diferentes proporções molares. A presença dos centros de vanádio(V) nos óxidos levou à polimerização oxidativa da anilina sem a necessidade de adição de um agente oxidante. Todos os materiais híbridos foram caracterizados através das técnicas descritas

anteriormente e os resultados confirmaram a formação da polianilina na sua forma condutora, sal esmeraldina.

Através das imagens de MET foi possível observar a presença de nanopartículas de ambos os óxidos dispersas na massa de polianilina. Com base nas micrografias, pôde-se propor um modelo esquemático da mudança morfológica que ocorre nestes materiais de acordo com as razões molares estudadas. As análises por voltametria cíclica revelaram que os materiais híbridos obtidos neste trabalho, de forma análoga ao observado para o VOx e o V₂O₅, apresentam um bom potencial de inserção de íons lítio e de utilização como cátodos em baterias recarregáveis de íons lítio.

ABSTRACT

This work reports the synthesis of different vanadium oxides by sol-gel processing of a new vanadium(IV) alkoxide precursor, $[V_2(OR)_8]$ (OR = isopropoxide), together with the use of these oxides as inorganic fractions in the development of new polyaniline-vanadium oxide hybrid materials.

The oxide obtained from $[V_2(OR)_8]$ at 55 °C (VOx) was characterized by FTIR, Raman, RPE and UV-vis (absorbance and diffuse reflectance modes) spectroscopies, powder X-ray diffractometry (XRD), transmission electron microscopy (TEM), high-resolution TEM, thermogravimetric and electron diffraction analyses. Results indicate that VOx is a mixed valence V^{IV}/V^V oxide, probably $V_{10}O_{24}.nH_2O$, with a lamellar structure which easily exfoliates in aqueous dispersions. Thermal treatment of VOx at 400 °C, in air, led to the formation of spherical V_2O_5 nanoparticles (5-20 nm), which were also characterized by the techniques already mentioned. Cyclic voltammetry analyses indicated that both VOx and V_2O_5 present high capacity and reversibility for Li^+ insertion in the lamellar structures, which makes them promising materials for application as cathodes in lithium rechargeable batteries.

For the preparation of the hybrid materials, VOx and V_2O_5 were added to acid aniline solutions in different molar ratios. The presence of vanadium(V) in the oxides led to the oxidative polymerization of aniline without the addition of other oxidants. All hybrid materials obtained in this work were characterized by the same spectroscopic, diffractometric, thermogravimetric, voltammetric and microscopic analyses employed for the oxides. Results confirmed the formation of polyaniline in the emeraldine salt (conducting) form.

TEM and HRTEM images obtained for the composites revealed the presence of VOx and V₂O₅ nanoparticles dispersed in the polyaniline bulk. Based on these images, a model has been proposed for the morphological changes determined by the distinct molar proportions employed in the preparation of the hybrids. Cyclic voltammetry analyses indicated that the hybrid materials, similarly to the pure oxides, could be successfully employed as cathodes in lithium-rechargeable batteries.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Materiais híbridos orgânico/inorgânicos

A civilização contemporânea experimentou simultaneamente duas importantes revoluções a partir da 2ª Guerra Mundial; uma envolvendo o desenvolvimento da informática e outra o desenvolvimento da ciência dos materiais. Durante a década de 1940, os então conhecidos polímeros sintéticos passaram a ser desenvolvidos com o objetivo de substituir os materiais tradicionalmente usados e também para novos tipos de aplicação, como por exemplo, a substituição, na indústria elétrica de, isolantes à base de papel por polímeros plásticos.^[1] No decorrer da década de 1970 foi observada uma desaceleração da produção comercial de novos polímeros sintéticos, acompanhada de um aumento acentuado do número de técnicas de modificação de polímeros já existentes. Este processo foi decorrente do alto custo envolvido na produção de novos polímeros tendo em vista a necessidade de investimentos no desenvolvimento de sistemas de polimerização e em equipamentos especiais.^[2]

O desenvolvimento da indústria de polímeros proporcionou uma retomada de interesse pelo estudo de novos materiais conhecidos como híbridos orgânico-inorgânicos. Estes materiais são preparados pela combinação de componentes orgânicos e inorgânicos que, normalmente, apresentam propriedades complementares, resultando em um único material com propriedades diferenciadas daquelas que lhe deram origem.^[3] A possibilidade de combinar as propriedades de compostos orgânicos e inorgânicos em um único material com propriedades únicas e performances específicas é um velho desafio que teve início com o começo da era industrial. Alguns dos mais velhos e famosos materiais híbridos orgânico-inorgânicos são oriundos da indústria de tintas, onde pigmentos inorgânicos, como TiO_2 , são suspensos em misturas orgânicas como solventes e surfactantes.^[4]

O conceito de materiais híbridos é relativamente recente, surgido em 1994 para atender às exigências encontradas no desenvolvimento de materiais mais sofisticados, tais como os chamados compósitos.^[3] Usualmente os compósitos são constituídos de uma ou mais fases descontínuas, embebidas ou dispersas em

uma fase continua (matriz), como por exemplo, a dispersão na forma particulada de um material inorgânico como sílica em uma matriz de um polímero orgânico. [Erro! Indicador não definido.]

O termo compósito ou material compósito é bastante abrangente e complexo, tendo sua origem na expressão inglesa “*composite materials*”, que foi usada para definir a conjunção de materiais para alcançar as propriedades desejadas no produto final, sendo, portanto, utilizada como sinônimo de material conjugado. Embora existam várias definições na literatura com diferentes interpretações, pode-se defini-lo como sendo todo o material obtido por dispersão, mistura física ou reação química entre dois ou mais materiais distintos e com propriedades físicas diferentes, para a obtenção de um novo material que apresente propriedades únicas e notadamente diferentes daquelas dos materiais constituintes, e que, por ser um material multifásico, exibe uma proporção significativa das propriedades das fases constituintes.^[5] Quando pelo menos uma das fases constituintes do compósito possui dimensões em escala nanométrica, este passa a ser denominado *nanocompósito*. (Nano)compósitos podem ser formados pela combinação de diferentes materiais, do tipo inorgânico-inorgânico, orgânico-orgânico ou ainda orgânico-inorgânico (sendo, neste último caso, também chamados de materiais híbridos).

Desta forma, a classificação de um material como compósito é muitas vezes baseada em algumas características como a forma de uma das fases (se fibrosa ou lamelar), na fração de volume de uma das fases, ou quando alguma propriedade (como elasticidade, por exemplo) de um dos constituintes é significativamente maior em relação à do outro.^[6]

Nos materiais híbridos, a dispersão ou mistura dos componentes ocorre em nível molecular, com tamanhos de fases variando de escala nanométrica à micrométrica, resultando em um material com um tamanho reduzido das fases, o que justifica o interesse na obtenção de materiais híbridos com alto grau de dispersão e homogeneidade.^[4] As propriedades finais de um material híbrido são determinadas predominantemente em função da natureza da interface interna entre as fases orgânica-inorgânica, a qual tem sido empregada para classificar estes materiais em duas classes distintas: **Classe 1** – aquela em que os componentes orgânicos e inorgânicos estão homogeneamente dispersos, existindo apenas ligações fracas entre eles, como ligações de hidrogênio, forças

de Van der Waals, interações hidrofílicas e hidrofóbicas; **Classe 2** – aquela em que os componentes orgânicos e inorgânicos estão fortemente ligados através de ligações químicas covalentes ou iônicas.^[7, 8] Porém, além da natureza das interações químicas na interface do material híbrido, variações nas suas propriedades também são determinadas em função das contribuições individuais de cada componente, expressas pela natureza química das fases orgânicas e inorgânicas e pelo tamanho ou dimensões destas mesmas fases, com conseqüente alteração no comportamento térmico, na reologia, na estabilidade e na morfologia do material híbrido. Sendo assim, a escolha dos componentes orgânicos e inorgânicos torna-se essencial para a definição das propriedades do material híbrido final.^[4]

Como exemplo de híbridos da Classe 1, tem-se aqueles formados pela inserção de corantes orgânicos em matrizes inorgânicas. Em função da natureza do corante, pode-se obter híbridos com propriedades fluorescentes, fotocrômicas e de óptica não linear.^[5] Outro exemplo de híbridos desta classe são os materiais obtidos pela dissolução de polímeros orgânicos em um meio contendo alcóxidos metálicos^[4], que são passíveis de sofrer hidrólise e policondensação, gerando uma matriz do correspondente óxido. Neste caso, as cadeias orgânicas permanecem distribuídas nos interstícios da rede inorgânica. Redes interpenetrantes orgânico-inorgânicas também podem ser classificadas como híbridos da Classe 1.^[7, 9, 10, 11]

Assim, de acordo com os exemplos citados anteriormente, é possível obter-se materiais híbridos formados entre polímeros orgânicos e óxidos metálicos. A combinação destes dois tipos de materiais tem levado ao desenvolvimento de compósitos e/ou materiais híbridos com propriedades superiores às apresentadas por seus componentes individuais.^[12, 13, 14] A Tabela 1 apresenta as diferenças usualmente observadas em algumas propriedades entre polímeros orgânicos e óxidos metálicos.^[15] Como se pode observar, polímeros e óxidos metálicos têm características muito diferentes, possibilitando assim a combinação entre estes dois materiais no sentido de criar novos materiais híbridos com propriedades desejáveis.

Tabela 1: Comparação das propriedades mecânicas entre os polímeros orgânicos e óxidos metálicos.^[15]

Propriedade	Polímeros orgânicos	Óxidos metálicos
Resistência	Fraca	Forte
Módulo de Young	Baixo	Alto
Alongamento	Alto	Baixo
Estabilidade térmica	Baixa	Alta
Expansão térmica	Alta	Baixa
Índice de refração	1,4-1,8	1,4-4,0
Constante dielétrica	1,0-8,0	40
Espectro de cor	Largo	Estreito
Dureza	Mole	Duro
Molhabilidade	Controlável	Não controlável

Uma classe importante de materiais híbridos é aquela na qual a fração orgânica é formada por polímeros condutores (PC). Tratam-se de polímeros orgânicos que possuem a capacidade de conduzir a corrente elétrica em valores próximos aos dos semicondutores inorgânicos ou aos dos metais. Esta classe de polímeros será detalhadamente descrita em tópicos a seguir. Em geral, a formação de híbridos entre PC e sólidos inorgânicos tem como objetivo a obtenção de nanocompósitos com comportamentos sinérgicos ou complementares entre o polímero e a fração inorgânica. As propriedades dos nanocompósitos obtidos dependerão das características do polímero e da natureza do material inorgânico. Esta grande possibilidade de combinação pode ser utilizada para a obtenção de materiais com propriedades pré-determinadas.

Um dos materiais híbridos que tem recebido bastante atenção, e que pertence à classe de materiais híbridos citada anteriormente, é aquele cuja sua formação se dá entre a polianilina e o V_2O_5 .^[16, 17, 18, 19] Uma série de estudos realizados com este híbrido revela que suas propriedades eletroquímicas são superiores se comparadas aos dois constituintes isolados, conferindo a este novo material um alto desempenho quando utilizado como cátodo para baterias de lítio.^[20] Algumas das principais características de óxidos de vanádio também serão discutidas a seguir.

Estes sistemas híbridos, constituídos de macromoléculas orgânicas e matrizes inorgânicas, apresentam propriedades peculiares em razão da íntima mistura em escala nanométrica entre os seus componentes, correspondendo a uma escala intermediária entre a molecular clássica e microscópica. Existem vários métodos de obtenção dessas nanoestruturas, sendo alguns deles: (i) a polimerização de moléculas do monômero na rede inorgânica através de um tratamento químico, térmico ou fotoinduzido *in situ*; (ii) a intercalação do polímero previamente formado e (iii) através de uma polimerização intercalativa redox durante a preparação da fração inorgânica, na qual os monômeros são oxidados pelo material inorgânico, que se reduz e promove a formação do polímero entre as suas lamelas.^[21]

Recentemente, tem se dedicado atenção especial para os materiais híbridos orgânico-inorgânicos preparados pelo processo sol-gel, uma vez que este apresenta uma grande versatilidade frente aos demais métodos.^[22, 23, 24, 25] Algumas das principais características do processo sol-gel serão discutidas com maiores detalhes nas próximas seções.

1.2. Polímeros Condutores

Um histórico sobre a tecnologia dos polímeros orgânicos evidenciaria, sem dúvida alguma, que uma das propriedades mais valiosas destes materiais sintéticos é a capacidade de se comportarem como excelentes isolantes elétricos. Entretanto, uma nova classe de polímeros orgânicos foi desenvolvida e vem sendo amplamente estudada desde então, cuja principal característica reside no fato de que são condutores de eletricidade.^[26] A evidente atração é combinar em um mesmo material as propriedades elétricas de um semicondutor ou metal com as vantagens de um polímero. O grande interesse provocado pelos polímeros condutores na indústria elétrica/eletrônica inclui a facilidade e baixo custo de preparação e fabricação (quando comparados com semicondutores e metais), especialmente na forma de filmes e fibras, e suas propriedades mecânicas (particularmente flexibilidade e resistência ao impacto).

Desde a década de 1960, é conhecido que moléculas orgânicas conjugadas podem exibir propriedades semicondutoras. O desenvolvimento inicial

foi inibido pelo fato que as cadeias rígidas em uma estrutura conjugada também produzem uma forte intratabilidade, tal que a maioria dos primeiros exemplos de polímeros condutores eram infusíveis, insolúveis e, portanto, de pouco valor para a pesquisa ou desenvolvimento. Dois fatores contribuíram para reverter esta situação: no começo dos anos 1970 Shirakawa e Ikeda^[27, 28] demonstraram a possibilidade de preparar filmes auto suportados de poliacetileno pela polimerização direta do acetileno. O polímero produzido apresentou propriedades semicondutoras fracas e atraiu pouco interesse até 1977, quando MacDiarmid e colaboradores^[29] descobriram que tratando o poliacetileno com ácido ou base de Lewis, era possível aumentar a condutividade em até 13 ordens de grandeza. Após estes estudos preliminares, foram produzidos os primeiros artigos científicos nesta área, lançando a base de uma vasta linha de pesquisa, a dos polímeros eletricamente ativos. Como resultado, em 2000, F. Shirakawa, A. MacDiarmid e A. Heeger foram agraciados com o Prêmio Nobel em Química.

Dentre as famílias de PC mais estudadas estão o poliacetileno, a polianilina, o polipirrol e o politiofeno, cujas estruturas, em sua forma neutra, estão representadas na Figura 1. Na Figura 2 temos uma comparação do intervalo de condutividade destes polímeros com materiais desde o estado isolante, passando por semicondutores, até o cobre com condutividade da ordem de 10^6 S.cm^{-1} . Outra característica interessante é o intervalo de condutividade que estes polímeros podem atingir, dependendo das condições de preparação, oxidação e dopagem.

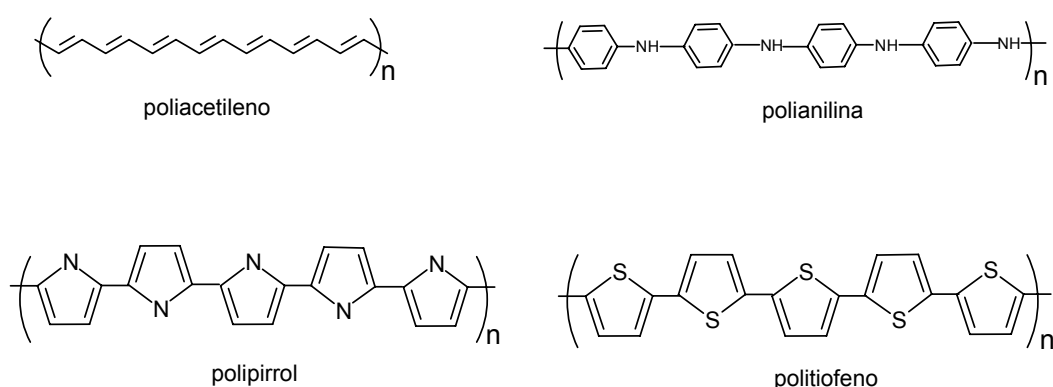


Figura 1: Estruturas de alguns polímeros condutores, em sua forma neutra.

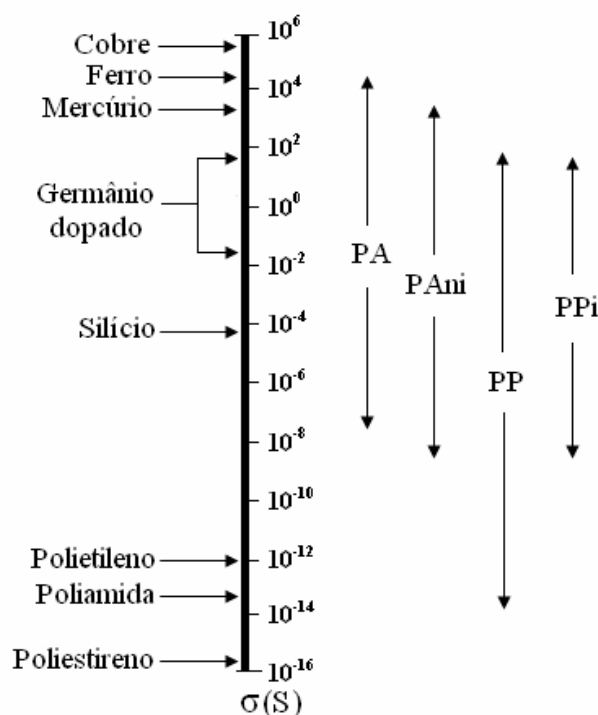


Figura 2: Comparação da condutividade dos PCs com alguns materiais onde PA = poliacetileno, PAni = polianilina, PP = politiofeno e PPI = polipirrol.

O processo de remoção ou adição de elétrons da cadeia polimérica para aumentar a condutividade dos PCs foi denominado como “dopagem”. A dopagem é acompanhada por métodos químicos de exposição direta do polímero a agentes de transferência de carga (dopante) em fase gasosa ou solução, ou ainda por oxidação ou redução eletroquímica. O termo dopagem é utilizado em analogia aos semicondutores inorgânicos cristalinos, uma vez que em ambos os casos a dopagem é aleatória e não altera a estrutura do material. A dopagem de polímeros condutores envolve a dispersão aleatória ou agregação de dopantes em toda a cadeia, e altera o estado de oxidação sem alterar a estrutura. Os agentes dopantes podem ser moléculas neutras, compostos ou sais inorgânicos que podem facilmente formar íons, compostos orgânicos ou poliméricos. A natureza do dopante tem papel importante na estabilidade e condutividade dos polímeros condutores. O processo de dopagem leva à formação de defeitos e deformações na cadeia polimérica, conhecidos como pôlarons e bipôlarons, os quais são responsáveis pelo aumento na condutividade.^[30, 31]

Os elétrons deslocalizados em sistemas π ao longo da cadeia polimérica presentes nas estruturas dos polímeros condutores são os que conferem propriedades condutoras ao polímero, e proporcionam habilidade para suportar os

portadores de carga positivos e/ou negativos com alta mobilidade ao longo da cadeia. As propriedades semicondutoras destes materiais surgem da sobreposição de orbitais p_z provenientes das duplas ou triplas ligações. Se a sobreposição está sobre vários sítios, ocorre a formação de bandas de valência (BV) π e bandas de condução (BC) π^* , com um *gap* de energia entre elas – condição necessária para o comportamento semicondutor.^[30, 31, 32, 33, 34]

O aumento na condutividade observada com a dopagem desses polímeros orgânicos é resultante da formação de bandas eletrônicas desocupadas. Assim, podemos admitir dois tipos de doping: i) do tipo *p* e ii) do tipo *n*, onde os elétrons são, respectivamente, removidos do topo da BV ou adicionados ao nível mais baixo da BC, em analogia à formação de portadores de carga em semicondutores dopados.^[34] Entretanto, a condutividade nos polímeros condutores não pode ser totalmente explicada pela teoria de bandas. Os polímeros condutores apresentam características peculiares, uma vez que conduzem corrente mesmo não tendo a BV parcialmente vazia ou uma BC parcialmente ocupada. A teoria de bandas também não explica porque os portadores de carga, elétrons ou buracos, não possuem *spin* no poliacetileno.^[26, 33, 34] Para explicar esses fenômenos, alguns conceitos, típicos de física do estado sólido, como pôlarons, bipôlarons e sólitons, têm sido aplicados aos polímeros condutores desde o início dos anos 1980.^[26]

Quando um elétron é removido do topo da BV de um polímero conjugado, um buraco (ou cátion radical) é criado. No entanto, este cátion radical não deslocaliza-se completamente pela cadeia, como esperado pela teoria de bandas clássica. Ocorre somente uma deslocalização parcial sobre algumas unidades monoméricas causando uma distorção estrutural local. O nível de energia associado ao cátion radical encontra-se no *band gap* do material. Este cátion radical, com *spin* $1/2$, associado à distorção do retículo na presença de um estado eletrônico localizado no *band gap*, recebe o nome de pôlaron.^[26, 34]

Se um segundo elétron é removido de um polímero já oxidado, duas situações podem ocorrer: este elétron pode ser retirado de um segmento diferente da cadeia polimérica, criando um novo pôlaron independente, ou o elétron é retirado de um nível polarônico já existente (remoção do elétron desemparelhado), levando à formação de um dicátion radical, que em física do estado sólido é chamado de bipôlaron.^[26] Bipôlarons também têm uma deformação estrutural associada. A formação do bipôlaron indica que a energia

ganha na interação com o retículo é maior que a repulsão coulômbica entre as duas cargas, confinadas no mesmo espaço.^[26, 34]

A energia necessária para a criação de um bipôlaron é exatamente igual à energia necessária para a formação de dois pôlarons independentes. Entretanto, a formação de um bipôlaron leva a uma diminuição da energia de ionização do polímero, motivo pelo qual um bipôlaron é termodinamicamente mais estável que dois pôlarons.^[33]

Tanto pôlarons como bipôlarons podem se mover ao longo da cadeia polimérica através de um rearranjo das ligações duplas e simples que ocorre em um sistema conjugado, quando exposto a um campo elétrico.^[26]

Desde a publicação do trabalho de MacDiarmid e colaboradores^[29], um crescimento súbito na pesquisa sobre estruturas poliméricas conjugadas tem levado ao desenvolvimento de novas famílias de polímeros condutores que, com modificações químicas apropriadas, podem exibir um intervalo de condutividade comparável ao cobre, por exemplo. Estes polímeros também são chamados de “metais sintéticos”, por conduzirem às vezes tanto quanto metais, porém, o fazem de uma maneira bem particular, como descrito anteriormente.^[35]

O grande interesse em se estudar os PC se dá devido à gama de aplicações tecnológicas que esses materiais apresentam, tais como em construção de baterias recarregáveis, dispositivos eletrocrômicos, janelas inteligentes, sensores, *etc.*^[36, 37, 38, 39] Na Figura 3, encontra-se um diagrama esquemático de propriedades e possíveis aplicações tecnológicas dos polímeros condutores.

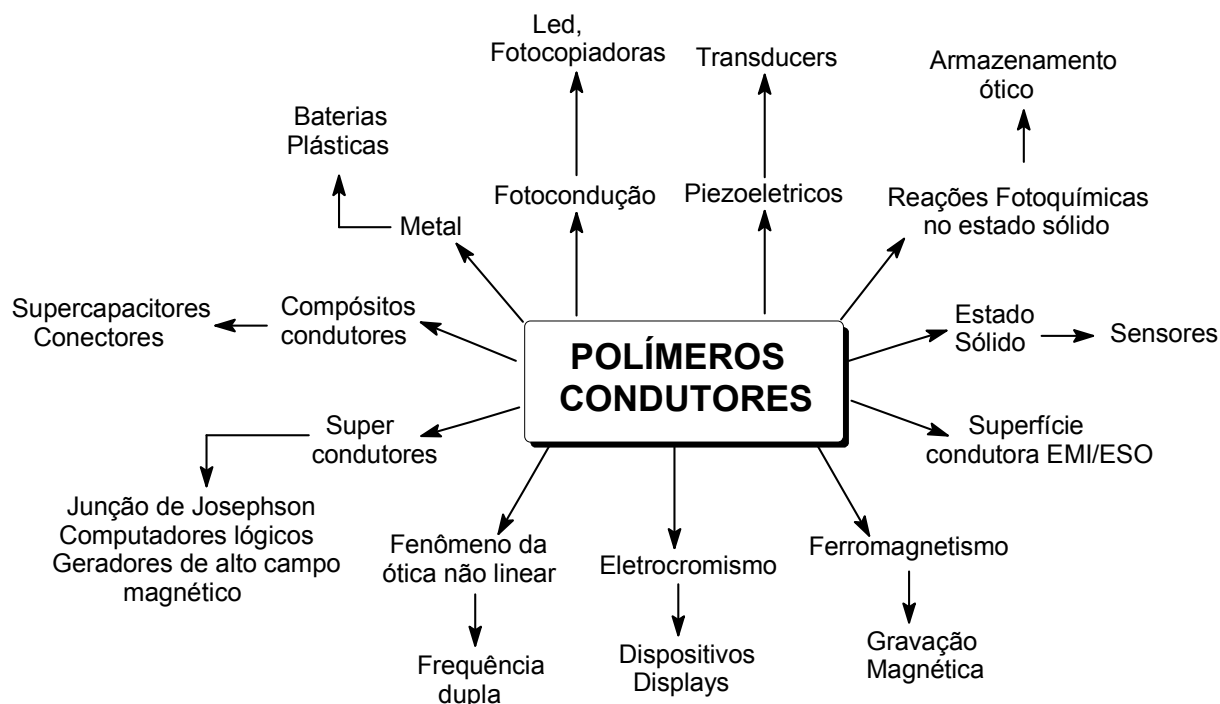
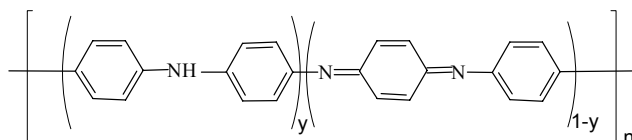


Figura 3: Aplicações tecnológicas dos polímeros condutores.

1.2.1. Polianilina

Certamente, dentre os polímeros condutores, a polianilina (PAni) é um dos que tem recebido maior atenção nos últimos anos. Este polímero foi descrito pela primeira vez em 1862, com o nome de “*black aniline*”. No começo do século XX, os químicos orgânicos começaram a investigar a constituição deste composto e seus produtos intermediários, chegando à conclusão de tratar-se de um oligômero.^[40] No entanto, Green e Woodhead^[41] discutiram vários aspectos da polimerização da anilina. Estes autores fizeram o estudo da polimerização oxidativa utilizando ácidos minerais e oxidantes tais como persulfato, dicromato e cloratos, e determinaram o estado de oxidação de cada constituinte. Algumas décadas depois, nos anos 1950 e 1960, surgiram alguns trabalhos na literatura sobre oligômeros de PAni, com respeito à oxidação eletroquímica e química (FeCl_3) da anilina. Contudo, a grande explosão de trabalhos sobre PAni surgiu nos anos 1980, com o fascínio criado por este novo material junto à comunidade científica e industrial, devido ao potencial de aplicações que se abriu. Sua grande importância se deve principalmente à alta estabilidade da sua forma condutora em condições ambientes, facilidade de polimerização e dopagem, baixo custo do

monômero e ainda ao fato de apresentar algumas propriedades não-usuais. Estas vantagens viabilizam várias aplicações tecnológicas que já vem sendo desenvolvidas inclusive industrialmente.^[39, 42] A polianilina representa uma grande família de compostos que pode ser esquematizada na seguinte fórmula geral:



onde y representa a fração de unidades reduzidas e $1-y$ representa a fração de unidades oxidadas.^[39] A princípio, y pode variar de zero até um, mas duas formas extremas e uma intermediária são usualmente diferenciadas na literatura^[43]: a forma totalmente reduzida ($y = 1$), chamada de leucoesmeraldina; a forma totalmente oxidada ($y = 0$), chamada de pernigranilina, e a forma parcialmente oxidada ($y = 0,5$) chamada de esmeraldina. Deve-se também levar em consideração o fato de que a fórmula geral mostra somente as formas básicas da PAni. Entretanto, devido à presença de sítios básicos em sua estrutura (átomos de nitrogênio), a polianilina pode ser protonada na presença de ácidos fortes. Desta maneira, será necessária a presença de um contra-íon para neutralizar as cargas. As formas não protonadas são conhecidas como bases, e as formas protonadas são tratadas como sais.

Caracterizada pelo arranjo de unidades repetitivas, as quais contêm quatro anéis separados por átomos de nitrogênio, a polianilina apresenta três estados de oxidação bem definidos que apresentam propriedades físicas e químicas distintas. Por exemplo, de todas as formas possíveis da PAni, o sal esmeraldina (SE), de coloração verde, é a que apresenta maiores valores de condutividade.^[44] Através de reações de oxidação e redução, bem como de tratamentos com ácidos e bases, é possível, reversivelmente, converter a PAni em suas diferentes formas, conforme ilustrado na Figura 4. A forma totalmente reduzida da polianilina, a leucoesmeraldina, é eletricamente isolante e consiste basicamente de anéis benzênicos (4B). No primeiro processo de oxidação, ocorre uma forte modificação da estrutura química, onde 25% dos anéis benzênicos são convertidos para formas quinônicas (Q + 3B), levando à formação da espécie denominada esmeraldina. Num segundo processo de oxidação tem-se a formação de uma espécie que apresenta 50% dos anéis oxidados (2Q+2B), sendo esta espécie conhecida como pernigranilina.^[45, 46, 47]

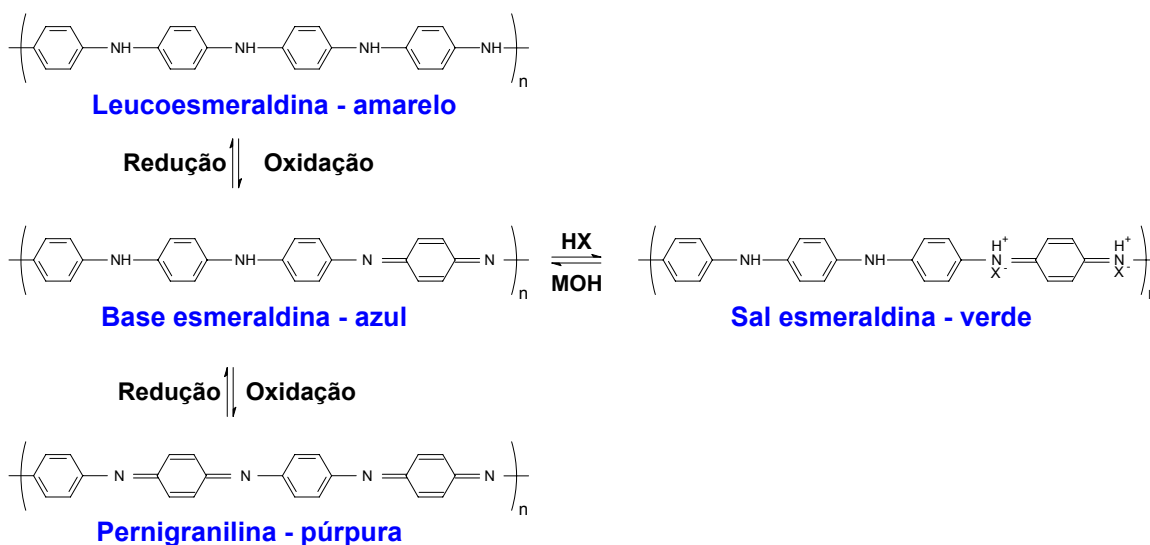


Figura 4: Esquema de interconversão entre as diferentes formas da polianilina.

A condução elétrica na polianilina envolve um novo conceito em polímeros condutores, uma vez que é o único que pode ser dopado por protonação, ou seja, sem que ocorra alteração no número de elétrons associados à cadeia polimérica. [39, 46, 48] Deste modo os átomos de nitrogênio amínicos e imínicos desta espécie podem estar total ou parcialmente protonados, dependendo do pH ao qual o polímero foi exposto, levando assim à formação do polímero na forma de sal, isto é, na forma dopada. A desprotonação ocorre reversivelmente por tratamento com solução aquosa básica. A protonação da base esmeraldina produz um aumento na condutividade em até dez ordens de grandeza. [39] O sal esmeraldina é a forma estrutural que apresenta maiores valores de condutividade, podendo até apresentar caráter metálico. A leucoesmeraldina e a pernigranilina também podem ser protonadas, entretanto não levam à formação de espécies significativamente condutoras. [39, 42, 45-47]

A polianilina dopada é formada por cátions radicais de poli(semiquinona), que originam uma banda de condução polarônica. Uma das propostas de mecanismo de condução via pôlaron na polianilina está representado na Figura 5. [49]

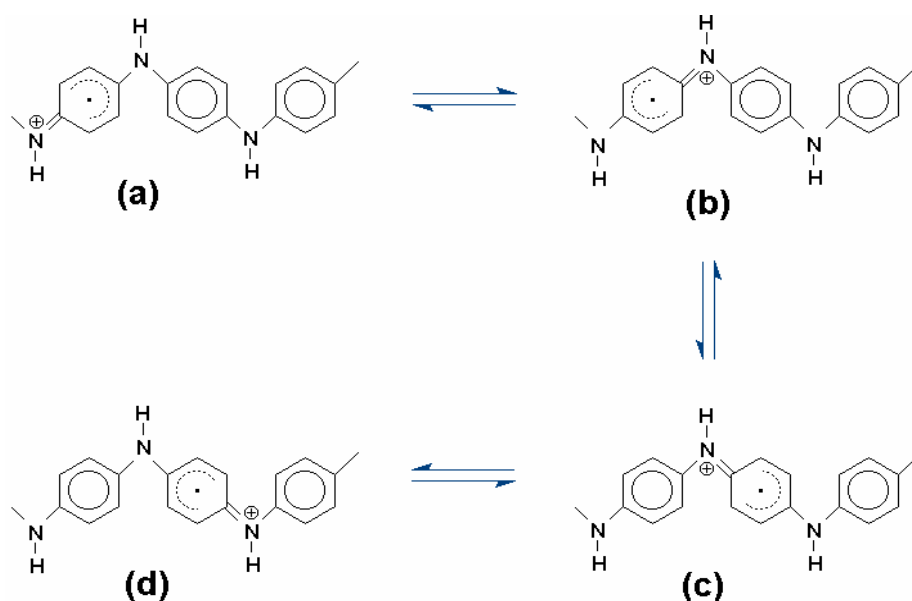


Figura 5: Representação esquemática do transporte de carga via pólaron na polianilina.^[49]

O tipo de dopante utilizado (inorgânico, orgânico ou poliácido) influencia decisivamente na estrutura e propriedades da polianilina, como solubilidade, cristalinidade, condutividade elétrica, resistência mecânica, *etc.*^[39] Um fenômeno interessante observado na polianilina se refere à chamada dopagem secundária.^[39, 50, 51, 52] Este fenômeno é atribuído à combinação de um ácido orgânico funcionalizado (dopante primário) e um solvente ideal, promovendo uma mudança conformacional nas cadeias poliméricas, de enoveladas para estendidas. Este efeito é acompanhado por um aumento na condutividade da polianilina^[39, 53], devido a um aumento na mobilidade dos portadores, decorrente do aumento da “linearidade” das cadeias do polímero.

A Figura 6 ilustra as características principais deste tipo de dopagem para várias misturas de clorofórmio e *m*-cresol.^[50] Foi observado que a combinação de ácido canforsulfônico (CSA, dopante primário) com *m*-cresol provoca um aumento na condutividade da polianilina. O *m*-cresol promove uma mudança conformacional, que é acompanhada de alguns efeitos importantes. A redução do número de defeitos nas conjugações π leva a uma maior organização estrutural entre as cadeias. Este fato pode ser observado através do surgimento de picos no difratograma de raios X. Além disso, ocorre também uma significativa mudança no espectro eletrônico, uma vez que a energia de transição eletrônica diminui com a formação de um portador livre deslocalizado (deslocalização do pólaron). O

processo de dopagem secundário leva ainda à um aumento na viscosidade da solução, bem como um aumento na condutividade elétrica.^[39, 50]

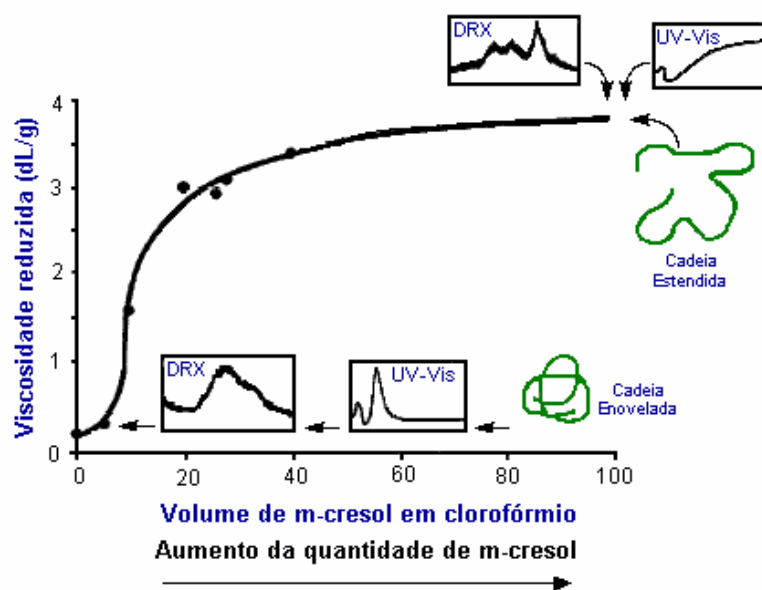


Figura 6: Efeito da dopagem secundária na polianilina.^[50]

O efeito de dopagem secundária pode ser observado também em uma série de outros sistemas. Xie e colaboradores fizeram um estudo detalhado do efeito da dopagem secundária sobre a condutividade de copolímeros PANi/SBS e PANi/CSPE em *m*-cresol.^[52] Kahol e colaboradores^[54] investigaram o comportamento da localização de elétrons da polianilina como função de diferentes dopantes. Uma das razões para tal estudo é que a PANi quando dopada com ácidos protônicos pode ser dissolvida em alguns solventes orgânicos. Este conjunto de sistemas mostrou-se ideal para estudar as interações dopante/solvente/polímero.

A polianilina pode ser sintetizada através da oxidação química da anilina, usando um oxidante apropriado, ou por oxidação eletroquímica sobre diferentes eletrodos. Em ambos os métodos, quando a reação é realizada em meio ácido, o polímero é obtido na forma condutora, ou seja, no estado dopado. A maioria dos autores admite que as características dos polímeros dependem do método de síntese.

A síntese química convencional pode ser conduzida utilizando-se uma variedade de agentes oxidantes ((NH₄)₂S₂O₈, MnO₂, H₂O₂, K₂Cr₂O₇, KClO₃) e diferentes ácidos (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, HClO₄, HPF₆, políácidos como poli(vinilssulfônico) e poli(estirenossulfônico), ácidos funcionalizados como

canforssulfônico e dodecilbenzenossulfônico), sendo o sistema mais utilizado o persulfato de amônio em solução aquosa de HCl (pH entre 0 e 2). Na síntese, a razão molar oxidante/monômero varia entre 1 e 2. Neste caso o agente oxidante é adicionado ao meio reacional, levando à formação de um cátion radical. Alguns parâmetros afetam o curso da reação de polimerização, como a relação molar monômero/oxidante, o tempo de reação, a temperatura do meio reacional e o tipo de dopante.^[32, 39]

A relação monômero/oxidante tem influência direta no rendimento da reação de polimerização, bem como na obtenção de polímeros com maiores valores de condutividade. Rodrigues e De Paoli^[42] realizaram um estudo com diferentes agentes oxidantes, onde as amostras foram preparadas variando a relação monômero/oxidante. Esta foi controlada por um parâmetro K, definido pela equação 1 ^[42]:

$$K = 2,5 \times \eta_{na} / \eta_{ox} \times \eta_e \quad (1)$$

onde: η_{na} = número de mols de anilina;

η_{ox} = número de mols do agente oxidante;

η_e = número de elétrons necessários para produzir uma molécula do agente oxidante.

Um bom conhecimento destas relações permite selecionar as melhores condições de síntese para que se obtenha um rendimento máximo associado a altas condutividades. Na Figura 7, tem-se um gráfico do rendimento da reação e condutividade em função de K.^[42]

A grande variedade de métodos utilizados na preparação da PANi resulta na formação de produtos cuja natureza e propriedades diferem muito. Como resultado de muitos estudos realizados sobre a PANi e seus derivados, vários mecanismos de polimerização têm sido propostos, porém ainda não se tem certeza de como ocorre ao certo todo o processo.^[55, 56, 57, 58, 59] Todavia, existe uma concordância em relação à primeira etapa na oxidação da anilina, que é a formação do cátion radical, independente do pH do meio. A polimerização da anilina é considerada como oxidativa, uma vez que é concomitante com a oxidação da anilina por métodos padrões de oxidação química ou eletroquímica. Entretanto, essa atribuição foi limitada basicamente ao estágio inicial do processo,

sendo que para as demais etapas, parâmetros cinéticos característicos de estudos de polimerização se fazem necessários.^[46]

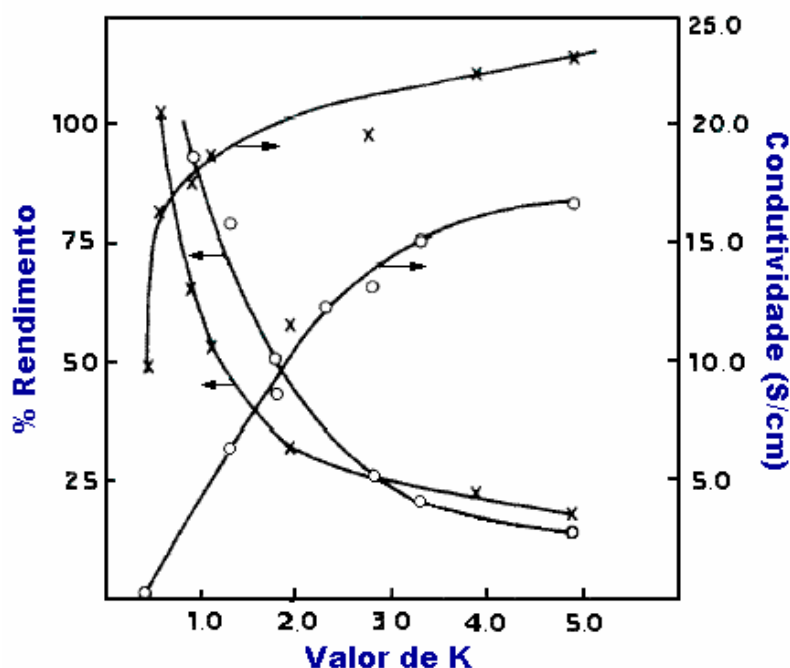


Figura 7: Variação do rendimento da reação e condutividade como função do valor de K, onde “o” é KIO_3 e “x” é $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$.^[42]

Na Figura 8 tem-se uma representação esquemática do mecanismo de polimerização oxidativa da anilina proposto por Wei e colaboradores.^[60] A primeira etapa deste mecanismo envolve a oxidação da anilina neutra à um cátion radical, o qual leva à formação de espécie dimérica. Uma vez que essa espécie dimérica tem menor potencial de oxidação que a anilina, é oxidada imediatamente após sua formação, formando assim os íons di-imínio correspondentes. Um ataque eletrofílico do monômero anilina, tanto por íons di-imínio como por íons nitrênio (o qual poderia ser prontamente gerado por desprotonação do íon di-imínio), iniciaria a etapa de crescimento do polímero. Os oligômeros subsequentes também têm menor potencial de oxidação que a anilina. Dessa maneira, a reação prossegue conduzindo ao polímero final.^[60]

A polianilina também pode ser obtida através da síntese eletroquímica. Este método oferece algumas vantagens sobre o método químico convencional. O produto final apresenta maior grau de pureza além de não ser necessário uma extração da mistura solvente/agente oxidante/monômero ao final da reação.^[59] A polimerização eletroquímica ocorre através da oxidação eletroquímica da anilina

sobre um ânodo de metal inerte (platina ou ouro), vidro condutor, ou ainda outros materiais menos comuns como o carbono vítreo.^[39, 31]

Como visto anteriormente, os polímeros podem ter valores de condutividade que vão desde isolantes até condutores dependendo do grau de dopagem. A PANi apresenta uma característica que a diferencia dos outros PC, que é justamente o fato de que não basta que esta se apresente em sua forma oxidada para tornar-se condutora. A base esmeraldina, por exemplo, é um composto isolante, que não necessita de oxidação ou redução para tornar-se dopada. A fase condutora é obtida através de uma simples protonação dos átomos de nitrogênio imínicos presentes em sua estrutura. A protonação da base esmeraldina, azul, por exemplo, pode ser realizada em solução aquosa de HCl 1 mol·L⁻¹ (pH=0), produzindo um aumento da condutividade em 10 ordens de grandeza. O sal esmeraldina formado, de coloração verde, irá conter íons Cl⁻ como contra-íons. Neste caso, diz-se que a PANi está dopada com HCl. A desprotonação pode ocorrer de modo reversível por tratamento semelhante em solução aquosa alcalina, retornando o material à coloração azul característica da base esmeraldina.

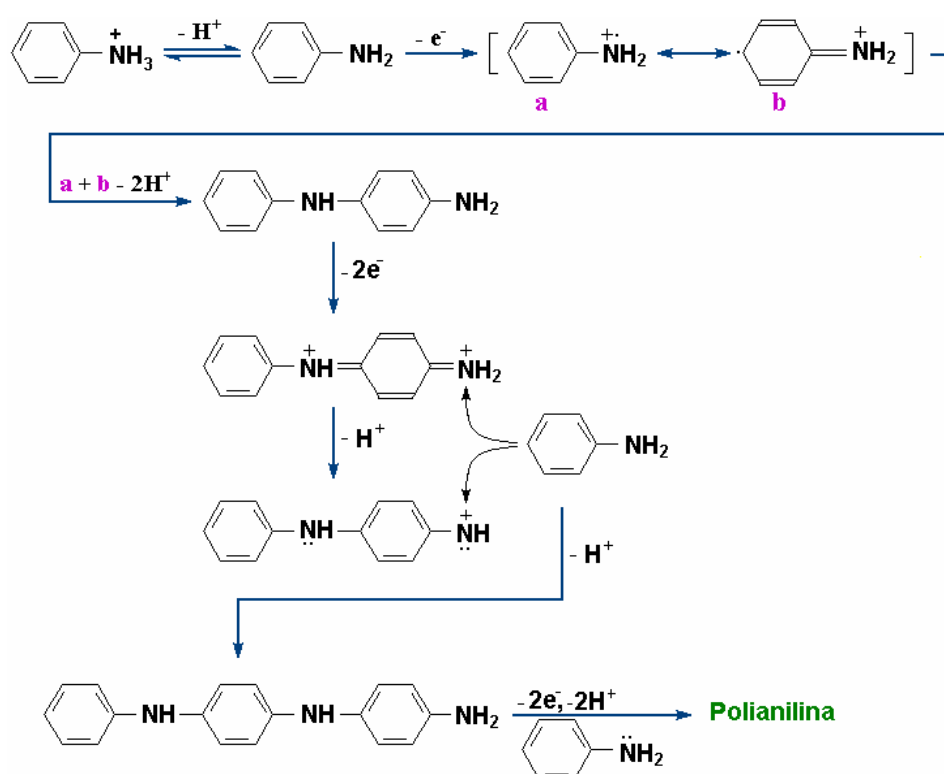


Figura 8: Mecanismo proposto para polimerização da anilina.^[60]

Como citado anteriormente, vários híbridos formados pela polianilina como fração orgânica têm sido descritos na literatura. O Grupo de Química de Materiais (GQM) do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná vem contribuindo bastante neste sentido, realizando diversos estudos envolvendo a obtenção de materiais híbridos formados entre diferentes sólidos inorgânicos e a polianilina. Dentre eles podemos citar: i) a preparação e caracterização de nanocompósitos formados entre o vidro poroso Vycor (PVG) e a polianilina^[31]; ii) novos materiais híbridos formados entre nanopartículas de óxido de titânio ou do óxido misto (Ti,Sn)O₂ e a polianilina, sendo os híbridos formados por nanopartículas ou nanobastões dos óxidos, e a polianilina na sua forma condutora, o sal esmeraldina^[32, 61]; iii) materiais híbridos formados entre a polianilina e géis de polifosfato de alumínio na forma de filmes transparentes, maleáveis e auto-suportados, preparados através de reações em uma única etapa, onde tanto o polifosfato de alumínio quanto a polianilina foram sintetizados conjuntamente^[24]; iv) híbridos formados entre nanopartículas de prata (diâmetro médio de 4 nm) e polianilina.^[62] Neste caso, através de um rigoroso controle das condições de síntese, foi possível a obtenção de materiais onde as nanopartículas foram formadas homogeneamente dispersas em uma massa de polianilina, ou ainda uma dispersão do tipo *core-shell*, onde uma “casca” de polianilina foi formada ao redor das nanopartículas de prata.^[62]

Neste trabalho estamos interessados em estudar materiais híbridos orgânico-inorgânicos, sendo a fase orgânica formada pela polianilina e a fase inorgânica formada por óxidos de vanádio. As características destes óxidos serão descritas mais detalhadamente a seguir.

1.3. Óxidos de vanádio

Os óxidos de vanádio pertencem à importante classe dos compostos de metal de transição 3d que recebeu atenção considerável na pesquisa e na tecnologia durante as últimas décadas. Na forma de sólido estendido (sólido *bulk*), estes óxidos constituem uma fascinante classe de materiais com excepcionais propriedades eletrônicas, magnéticas e estruturais, que os tornam atrativos para muitas aplicações industriais e tecnológicas, com exemplos na área de catálise

(onde os óxidos do vanádio são usados como componentes de catalisadores industriais importantes para as reações de oxidação e no controle de poluição do meio ambiente), optoeletrônicos (onde são empregados na construção de dispositivos elétricos e de janelas termocrômicas inteligentes), sensores, entre outros.^[63, 64]

A química rica e diversificada, bem como o desempenho catalítico dos óxidos de vanádio, baseia-se em dois fatores. O primeiro diz respeito à variedade de estados de oxidação possíveis do vanádio, indo de 2+ a 5+, e o segundo à variabilidade de geometrias de coordenação possíveis em relação ao vanádio, que pode ser octaédrica, bipirâmide pentagonal, pirâmide de base quadrada e tetraédrica. Assim sendo, existe um grande número de estruturas possíveis de serem encontradas para estes óxidos, fornecendo assim características importantes para as propriedades físicas e químicas do material final.^[64]

Uma outra característica relevante e diretamente relacionada com as propriedades do material final diz respeito ao tamanho das partículas destes óxidos. Quando as dimensões de materiais a base de óxidos de vanádio são reduzidas a tamanhos na ordem de nanômetros, o produto obtido passa a apresentar novas propriedades. As estruturas destes óxidos em escala nanométrica na forma de camadas ultrafinas, *quantum dots* e de *clusters* tridimensionais possuem uma importância significativa como elementos passivos e ativos em diferentes áreas da nanotecnologia. Os exemplos compreendem a tecnologia de dispositivos eletrônicos, optoeletrônicos, magneto-eletrônicos, detectores e revestimentos contra calor e corrosão ou ainda o campo de catálise avançada. Em todas estas áreas faz-se necessário um controle muito fino durante o processo de fabricação destes materiais nanoestruturados.^[63]

Assim, em vista da importância de óxidos de vanádio em diferentes aplicações tecnológicas, a fabricação destes materiais nanoestruturados tem se tornado particularmente atrativa. Dentre os diversos óxidos de vanádio existentes, aquele que tem sido mais amplamente estudado é o pentóxido de vanádio (V_2O_5).^[65, 66] Os géis de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ têm sido extensivamente estudados devido ao seu alto potencial de aplicações e ainda por apresentarem tanto condutividade eletrônica quanto iônica.^[67]

Uma das maneiras de se preparar géis de óxidos de vanádio é através da protonação de vanadatos em solução aquosa. Uma grande variedade de espécies

de V(V) pode ser encontrada em soluções aquosas. À temperatura ambiente, as espécies de vanadato presentes no meio reacional dependem principalmente da concentração de vanádio e do pH, conforme ilustrado na Figura 9.^[68]

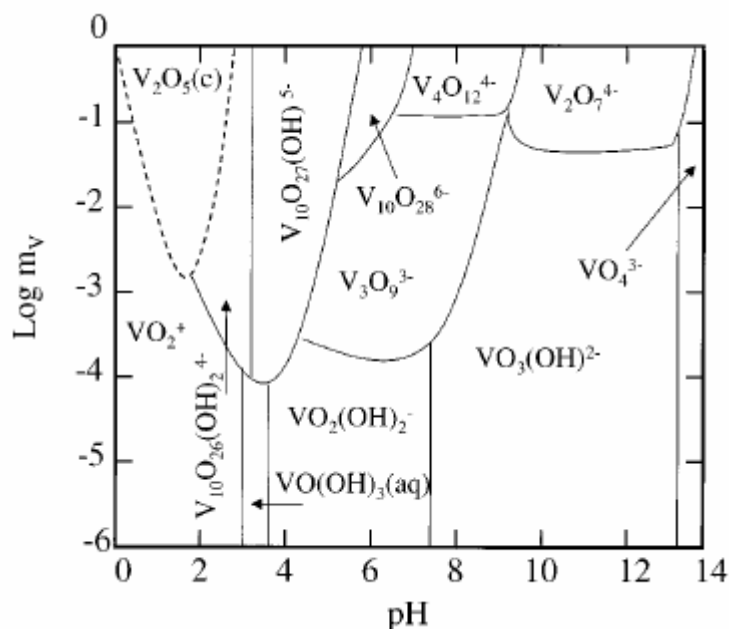


Figura 9: Diagrama esquemático com regiões de estabilidade de diversas espécies de vanádio em soluções aquosas à 25°C em função da concentração (m_v) e do pH.^[68]

Vanádio (V) é um cátion altamente carregado e por esta razão oxo-ânions $[\text{VO}_4]^{3-}$ são formados em meio altamente alcalino ($\text{pH} > 14$), onde cada átomo de vanádio é coordenado por quatro átomos de oxigênios equivalentes. A protonação ocorre quando o pH diminui, dando origem à espécies monoméricas hidrolizadas $[\text{H}_n\text{VO}_4]^{3-n}$ em soluções muito diluídas ($c < 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$). A carga negativa média destas espécies aniônicas diminui com o pH, enquanto n aumenta, atingindo o ponto de carga zero com $\text{pH}=2$. Abaixo deste valor de pH, espécies monoméricas catiônicas $[\text{VO}]^{2+}$ são observadas.^[68]

A acidificação de solução de metavanadato de sódio ($\text{NaVO}_3 \sim 1 \text{ mol.L}^{-1}$), por exemplo, leva à formação de soluções coloridas e que contém espécies cíclicas de polivanadatos tais como $[\text{V}_4\text{O}_{12}]^{4-}$. Esta acidificação normalmente é conduzida através do uso de uma resina de troca iônica. Uma solução amarela de ácido vanádico é obtida após a troca de íons, e a solução vai se tornando cada vez mais viscosa. Em poucas horas, um gel vermelho é obtido. Espécies

altamente condensadas tais como géis ou precipitados devem ser formadas a partir do precursor neutro $[H_3VO_4]$ caso não haja uma repulsão eletrostática que impeça a condensação, o que levaria à formação somente de pequenas espécies de polivanadatos. Na verdade a solução torna-se amarela tão rápido quanto a acidificação, mostrando que o número de coordenação dos íons V(V) aumenta de 4 para 6. A expansão no número de coordenação ocorre *via* adição nucleofílica com adição de duas moléculas de água às espécies $VO(OH)_3$, gerando compostos hexacoordenados $[VO(OH)_3(H_2O)_2]^0$, em que uma molécula de água está localizada ao longo do eixo z (na posição axial oposta à ligação curta $V=O$), enquanto a segunda molécula de água é adicionada no plano equatorial oposta ao grupo OH. Uma ligação $V-OH_2$ e três ligações $V-OH$ são formadas neste plano nas direções x e y e as mesmas não são equivalentes, como pode ser visto na Figura 10(a).^[67]

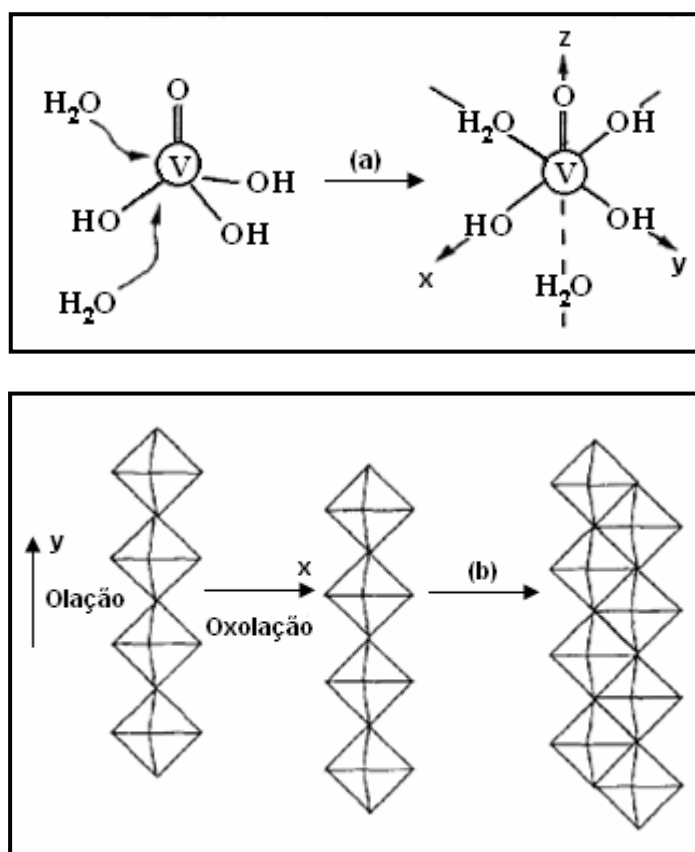


Figura 10: Formação de géis de V_2O_5 via condensação de precursores neutros $[VO(OH)_3(H_2O)_2]$: (a) expansão do número de coordenação e (b) condensação.^[67]

Para que a condensação ocorra, é necessária a presença dos grupos V-OH na estrutura das moléculas formadas. Isto mostra que a condensação não pode se dar ao longo da direção do eixo z ($\text{H}_2\text{O}-\text{VO}$). Todas as ligações V-OH estão no plano xy. Reações rápidas de olação ocorrem ao longo da direção $\text{HO}-\text{V}-\text{OH}_2$ (no eixo y) levando à formação de cadeias poliméricas ligadas pelos vértices do octaedro, enquanto um outro tipo de reação mais lenta, chamada de oxolação, ocorre ao longo da direção $\text{HO}-\text{V}-\text{OH}$ (eixo x) produzindo duplas cadeias poliméricas ligadas umas às outras através das arestas, que originam as duplas fitas em *zig-zag*, como pode ser observado na Figura 10(b).^[67]

Sendo assim, a condensação de ácidos de vanádio normalmente leva à formação de estruturas tipo fitas poliméricas. Tais fitas podem ser claramente observadas por microscopia. Estas fitas possuem normalmente um comprimento na ordem de 10^2 nm, uma largura de 25 nm e uma espessura de 1 nm. Vários estudos foram realizados no sentido de entender melhor a estrutura lamelar destas fitas através de difratometria de raios X pelo método de Rietveld. O padrão obtido no caso do V_2O_5 sugere que cada fita é constituída por duas camadas de pirâmides de base quadrada de unidades $[\text{VO}_5]$, como ilustrado esquematicamente na Figura 11.^[67, 68]

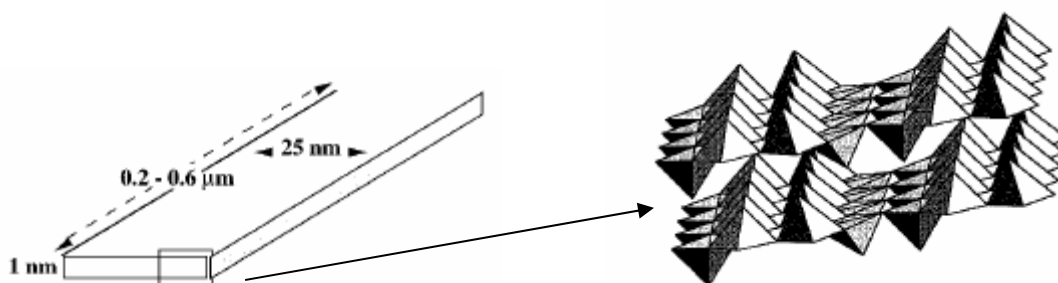


Figura 11: Representação esquemática das fitas de V_2O_5 mostrando sua estrutura detalhada.^[68]

Essas pirâmides compartilham seus vértices formando cadeias duplas ao longo da direção *b* (Figura 12). As cadeias duplas formadas, por sua vez, conectam-se ao eixo *a* pelas arestas das pirâmides, levando à formação de estruturas do tipo *zig-zag*; as folhas resultantes são empilhadas ao longo da direção *c* e estão separadas por uma distância de 2,8 Å. Esta distância permite que moléculas de água sejam intercaladas entre as lamelas e, por isso, a fórmula

genérica dos géis de óxidos de vanádio pode ser expressa como $V_2O_5 \cdot nH_2O$.^[67, 69]

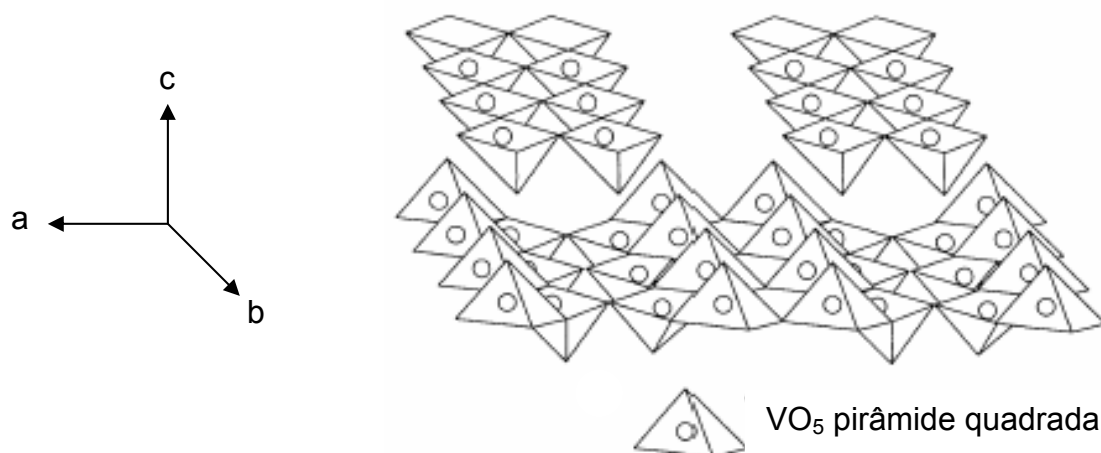


Figura 12: Representação da estrutura cristalina do V_2O_5 .^[69]

Por apresentarem estrutura lamelar, esses óxidos servem como materiais hospedeiros para uma grande variedade de cátions metálicos monovalentes^[70], tal como o lítio. A alta capacidade de inserção de lítio em xerogéis de V_2O_5 os torna atrativos para o emprego como cátodos em baterias de lítio de alta capacidade^[71, 72], bem como a possibilidade de utilizar outros óxidos de vanádio que também possuem estrutura lamelar para o mesmo fim.

A reação que ocorre no processo de intercalação dos íons lítio se dá de acordo com a Equação 2 e pode ser considerada como um processo de oxirredução reversível acompanhada da injeção e extração de íons lítio e elétrons^[73]:



Esse processo ocorre através de uma diferença de potencial, que proporciona a migração de elétrons, através de um eletrólito, do ânodo para o cátodo. Estes elétrons são introduzidos para o balanço de carga na matriz, ou seja, uma compensação de carga negativa devido à intercalação de íons lítio. A diferença de potencial entre o ânodo e o cátodo está em uma faixa de 3-4 V.^[74]

A inserção de grandes quantidades de íon lítio entre as lamelas do óxido resulta na degradação estrutural e na queda do desempenho desta matriz como cátodo. O mecanismo de intercalação ainda não é bem entendido, especialmente

no que diz respeito à acomodação dos elétrons doados para a matriz hospedeira (V_2O_5) durante a inserção de lítio. A explicação mais simples associa uma redução do vanádio (V) para (IV) decorrente da incorporação do lítio. Entretanto, alguns estudos de $Li_xV_2O_5$ cristalino indicam que esta redução não descreve exatamente essa intercalação, pois ainda ocorre uma significativa deslocalização de elétrons, defeitos nas estruturas do óxido e/ou um desproporcionamento dos sítios de vanádio.^[75]

Neste sentido, tem-se estudado a intercalação de polímeros condutores entre as lamelas do V_2O_5 , com o objetivo de otimizar o tempo de vida útil deste sistema utilizado como cátodo em baterias recarregáveis.^[76, 77, 78]

Surnev e colaboradores^[63] obtiveram nanocompósitos formados entre V_2O_5 e polímeros condutores. Os autores estudaram o comportamento destes novos materiais quando utilizados como cátodo em baterias recarregáveis de íon Li^+ e obtiveram excelentes resultados.^[63] Também foram obtidos materiais híbridos formados com nanoestruturas de óxidos de vanádio. Por exemplo, nanotubos e nanofios de óxido de vanádio^[79] com um diâmetro na escala de 15-150 nm foram produzidos através do processo sol-gel, e tais materiais altamente anisotrópicos são de interesse particular na área de eletroquímica e catálises, e são considerados como eletrodos promissores em escala nanométrica para baterias de íons Li^+ .^[80]

A obtenção destes novos compostos se dá, em sua grande maioria, através do processo sol-gel, que será descrito a seguir com maiores detalhes.

1.4. Processo Sol-Gel

O processo sol-gel tem sido extensivamente empregado durante as duas últimas décadas na síntese de materiais tecnologicamente importantes, incluindo cerâmicas, vidros, compósitos e híbridos orgânico-inorgânicos.^[81, 82, 83] Partindo-se originalmente de precursores moleculares, uma rede de óxido pode ser obtida *via* reações de polimerização inorgânica.^[84, 85, 86] Estas reações ocorrem em solução, e o termo “sol-gel” é utilizado para descrever a síntese de óxidos inorgânicos por métodos de *via* úmida. Durante as últimas décadas, houve um crescimento significativo no interesse pelo processo sol-gel. Esta motivação se

deve ao fato de que os materiais obtidos por este método apresentam alta pureza, homogeneidade e temperaturas de processamento muito inferiores, quando comparados com aqueles formados pelos métodos tradicionais de obtenção de vidros e cerâmicas.^[84]

Outra característica importante do processo sol-gel é a possibilidade de controle de todas as etapas que ocorrem durante a passagem do precursor molecular até o produto final, possibilitando um melhor domínio do processo global, e a possibilidade de se obter materiais com as características e propriedades pré-planejadas, na forma de pós, monolitos, filmes, *etc.*, conforme ilustrado na Figura 13.^[87]

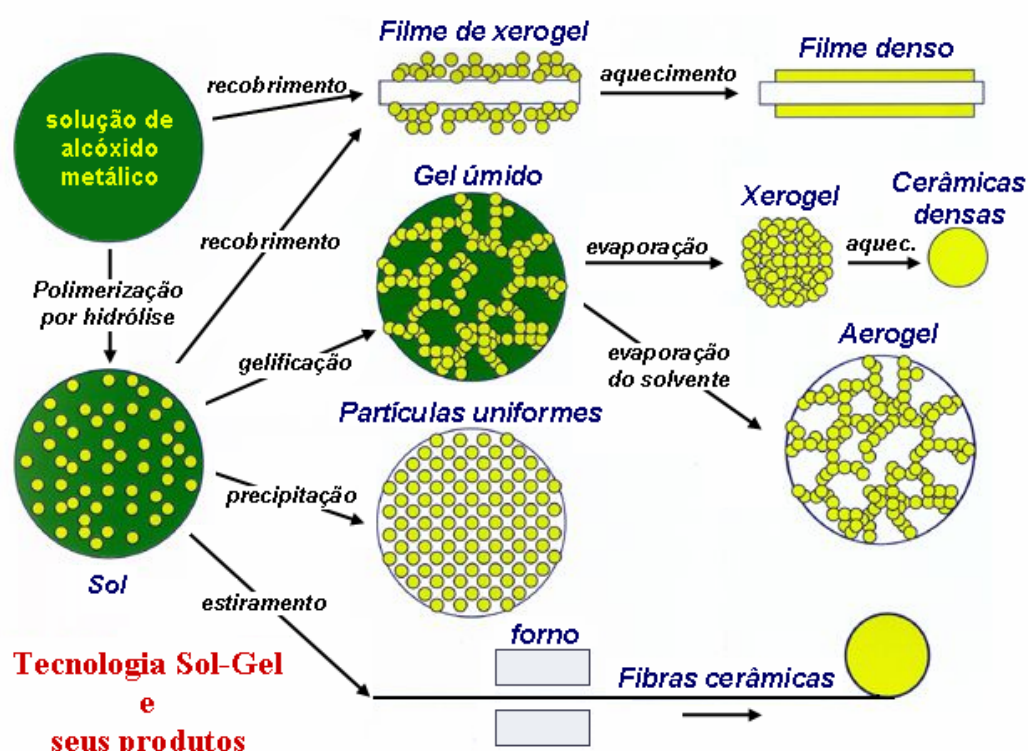
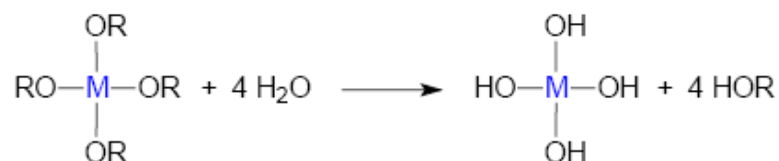


Figura 13: Possibilidades de processamento do material produzido através do processo sol-gel.^[87]

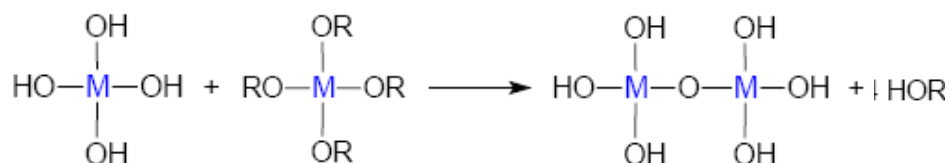
A química do processo sol-gel é baseada na hidrólise e condensação de precursores moleculares.^[85-87] Os precursores mais versáteis e utilizados neste tipo de síntese são os alcóxidos metálicos, $M(OR)_n$ (R = metil, etil, propil, isopropil, butil, terc-butil, *etc.*). A alta eletronegatividade do grupo alcóxido ($-OR$) faz com

que o átomo metálico seja susceptível a ataques nucleofílicos. A etapa de hidrólise de um alcóxido gera um hidróxido metálico, M-OH:

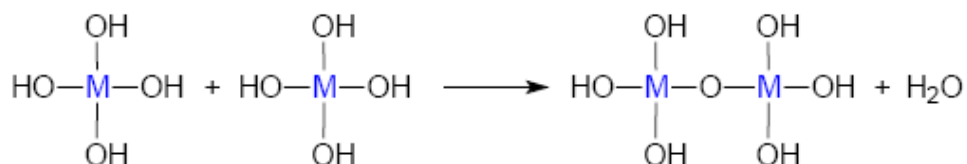


Esta reação é oriunda de uma adição nucleofílica da molécula de água ao átomo do metal. A segunda etapa do processo sol-gel consiste na condensação das espécies M-OH, levando à formação de ligações -M-O-M-. Este é um processo complexo, que pode ser conduzido por dois mecanismos distintos, de acordo com as condições experimentais:

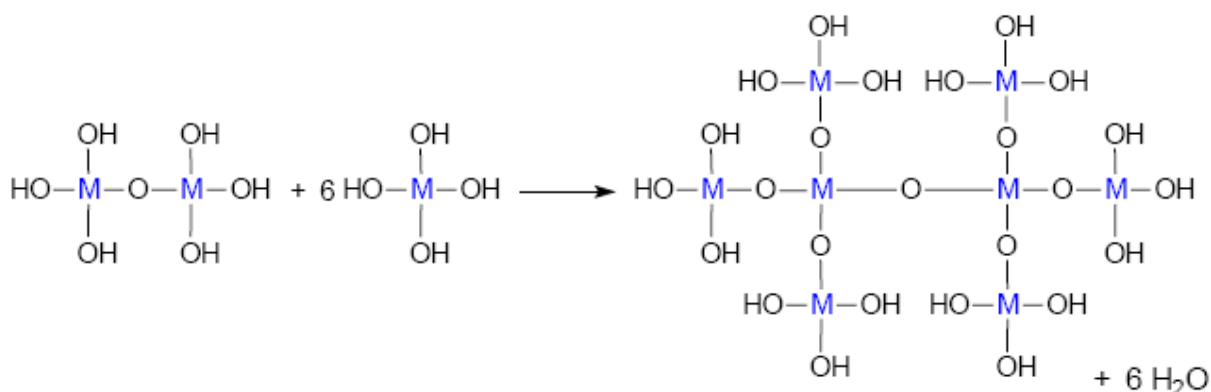
i) alcoxilação, onde ocorre a reação da espécie M-OH recém-formada com moléculas do alcóxido precursor, com eliminação de uma molécula de álcool:



ii) oxilação, onde duas moléculas M-OH reagem entre si, eliminando uma molécula de água:



A ocorrência de vários estágios de condensação produz reações de policondensação, que levam à formação de uma rede MO_n .



A água e o álcool expelidos na reação permanecem nos poros desta rede.^[84, 85] Quando existe um número suficiente de ligações M–O–M em uma determinada região, ocorre a formação, por efeito cooperativo, de partículas coloidais de MO_n . Esta fase é conhecida com o nome de sol. O tamanho das partículas do sol dependerá, entre outros fatores, do precursor molecular, do pH e da razão H_2O /alcóxido presente no meio.^[84]

As reações de hidrólise, condensação e policondensação descritas anteriormente foram exaustivamente estudadas no caso de obtenção de sílica como produto final, partindo-se de $\text{Si}(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3)_4$ como alcóxido precursor. Neste caso, um controle adequado das condições experimentais em cada etapa do processo pode levar à formação de monolitos de sílica, com alta transparência.^[84]

A obtenção de monolitos *via* o processo sol-gel é realizada a partir do sol. Como este se apresenta na forma de um “líquido” de baixa viscosidade, pode ser transferido para um molde, com o formato desejado para o monolito. Com o passar do tempo, as partículas coloidais tendem a se agregarem, tornando-se um retículo tridimensional rígido e interconectado, com uma rede de poros de dimensões submicrométricas. A este material é dado o nome de gel, e a etapa de formação do gel é conhecida como gelação. Na gelação ocorre um aumento significativo da viscosidade, resultando em um objeto sólido, com o formato do molde, com uma estrutura porosa repleta de líquido. Quando o líquido é removido dos poros do gel, ocorre contração do material, que passa a ser denominado xerogel. Esta etapa é crítica no processo, pois pode levar à formação de rachaduras no material, e deve ser cuidadosamente controlada.

Um gel é definido como seco quando a água adsorvida nos poros é completamente retirada. Isto ocorre aquecendo-se o material em temperaturas

entre 100 e 180 °C. A área superficial dos géis secos é muito alta ($> 400\text{m}^2/\text{g}$), e o diâmetro médio dos poros obtidos é muito pequeno ($<10\text{ nm}$).^[84] Poros maiores podem ser obtidos por vários tratamentos diferenciados.^[84] No caso da sílica, o gel seco contém um grande número de grupos silanóis na superfície dos poros (Si-OH). A remoção destas hidroxilas superficiais, bem como a condensação dos poros, levando à formação de um material denso, podem ser viabilizadas através de tratamentos térmicos adequados.

Uma vantagem excepcional da obtenção de materiais através do método sol-gel reside no fato de que, durante as etapas de formação do sol, ou durante a gelação, pode-se introduzir espécies químicas à mistura, fazendo com que o material final seja obtido com estas espécies impregnadas em sua estrutura. Assim, materiais híbridos orgânico-inorgânicos podem ser preparados facilmente pelo processo sol-gel através de diferentes métodos de síntese, pela incorporação de diferentes precursores inorgânicos com moléculas orgânicas.^[88]

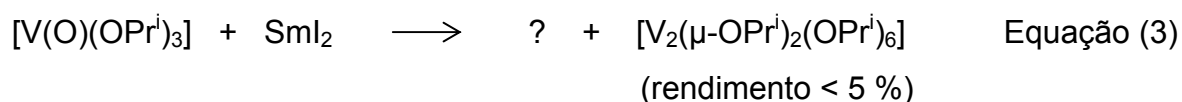
Como mencionado anteriormente, as reações de hidrólise e condensação de precursores moleculares, base do processo sol-gel, foram extensivamente estudadas para os alcóxidos de silício, visando a obtenção de sílica. Entretanto, a quantidade de dados disponíveis para precursores de óxidos de metais de transição, principalmente no que diz respeito a propostas de mecanismos, ainda é muito reduzida. Como os elementos de transição são mais eletropositivos que o silício, a hidrólise dos alcóxidos destes elementos ocorre com muito mais facilidade. De fato, estes precursores são muito sensíveis à umidade, o que torna difícil um controle total da etapa de hidrólise.^[85]

Vários óxidos semicondutores de metais de transição têm sido preparados pela técnica de sol-gel, principalmente os óxidos de titânio, vanádio e tungstênio, visando a obtenção de materiais para fotocatalise, dispositivos eletro- e fotocrômicos, baterias reversíveis, etc.^[85] Sabe-se que o material final obtido é muito sensível ao método de preparação, principalmente ao tipo de precursor utilizado.^[85] No caso específico de óxidos de vanádio, o único alcóxido de vanádio disponível comercialmente é o oxotri-isopropóxido de vanádio(V), $[\text{VO}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3]$, que tem sido amplamente utilizado para a síntese de V_2O_5 .^[69, 86] Outra possibilidade é a síntese deste material utilizando-se um processo sol-gel à base de precursor não-alcóxido, por exemplo, o ácido polivanádico, que produz um gel de V_2O_5 hidratado como produto de hidrólise.^[89, 90] Entretanto, existem diversos

pesquisadores trabalhando no desenvolvimento de novos precursores alcóxidos de vanádio, no sentido de facilitar a obtenção dos diversos óxidos deste metal através do processo sol-gel. Um dos alcóxidos de vanádio sintetizados recentemente e que vem mostrando excelentes resultados na síntese de óxidos de vanádio é apresentado a seguir.

1.5. O Complexo Binuclear $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$

O complexo binuclear de vanádio(IV), $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$, foi relatado pela primeira vez por Kempe e Spannemberg em 1997 (Figura 14).^[89] Esse complexo foi obtido como um sub-produto da reação entre $[V(\text{O})(\text{OPr}^i)_3]$ e Sml_2 em tetrahidrofurano (Equação 3). Uma mistura de cristais foi isolada da solução-mãe e um deles foi submetido a análise por difratometria de raios X.



O Grupo de Síntese de Precursores de Óxidos Metálicos do DQ/UFPR desenvolveu uma nova metodologia de obtenção deste alcóxido com bons rendimentos de cristalização (60 a 70 %), tornando viável a sua utilização como precursor de alcóxidos mais complexos de vanádio(IV) não-oxo. Além desse complexo conter vanádio(IV), ele também apresenta termocromismo reversível: azul-cobalto (315 K), verde (268 K), amarelo-ouro (210 K).^[91] Essas características o tornam promissor para a preparação de complexos heterometálicos baseados em vanádio(IV) e também como precursor de óxidos de V(IV) ou de valência mista V(IV/V).

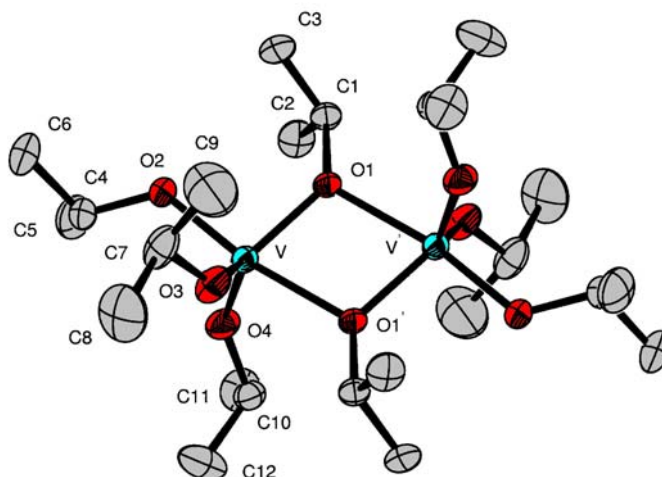


Figura 14: Representação ORTEP da estrutura molecular do complexo $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$.^[90]

Assim, estamos interessados em empregá-lo como precursor de óxidos de vanádio(IV) e de valência mista V(IV/V), uma vez que esses óxidos são geralmente obtidos através de reações empregando materiais de partida de vanádio(V) em condições redutoras. Como neste alcóxido o metal já se encontra no estado de oxidação (IV), esses óxidos poderão ser obtidos em condições mais brandas, empregando o processo sol-gel.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos Gerais

Os objetivos deste trabalho estão inseridos dentro da linha de pesquisa do Grupo de Química de Materiais (GQM) da UFPR, relacionada com o desenvolvimento de rotas de síntese de diferentes materiais em escala nanométrica, sua caracterização, medidas de propriedades e otimização de dispositivos visando aplicação tecnológica destes nanomateriais, bem como do Grupo de Síntese de Precursores de Óxidos Metálicos do DQ/UFPR, que tem se dedicado no estudo da síntese e caracterização de novos alcóxidos moleculares, e de sua utilização como precursores para óxidos metálicos.

2.2. Objetivos Específicos

i) Preparar e caracterizar diferentes óxidos de vanádio em escala nanométrica, através do processo sol-gel, utilizando-se um novo precursor de vanádio (IV), $[V_2(OR)_8]$ (OR = isopropóxido);

ii) Preparar e caracterizar diferentes materiais híbridos do tipo PAni/óxidos de vanádio; desenvolver novos métodos de síntese destes materiais; estudar as variáveis de sínteses tais como razão molar entre o monômero e o óxido de vanádio utilizado, e ainda tempo e temperatura de reação;

iv) Caracterizar todos os materiais híbridos por diferentes técnicas, e estudar suas propriedades eletroquímicas.

3. EXPERIMENTAL

A parte experimental deste trabalho está dividida em quatro etapas:

3.1. Reagentes

3.2. Síntese do precursor $[V_2(OPr^i)_8]$

3.3. Síntese dos óxidos de vanádio pelo processo sol-gel

3.4. Síntese química dos híbridos polianilina/óxidos de vanádio

3.5. Caracterização física das amostras

3.1. Reagentes

A anilina (Nuclear) foi destilada à vácuo sempre antes de sua utilização. Todos os demais reagentes de pureza analítica, HCl (Carlo Erba), Etanol (F. Maia), DMF (Vetec), foram utilizados sem tratamento prévio. Todas as soluções aquosas foram preparadas utilizando-se água destilada.

3.2. Síntese do precursor $[V_2(OPr^i)_8]$

Esta via está atualmente em processo de patenteamento no país, em vista do seu potencial para exploração comercial, motivo pelo qual não é descrita nesta dissertação. A preparação do precursor para os diversos ensaios foi conduzida em condições estritas de atmosfera inerte, a partir de reagentes e solventes purificados e rigorosamente secos, pelo uso de técnicas de Schlenk e de *glove-box*. A confirmação da identidade do produto foi feita por análise espectroscópica na região do infravermelho e por ressonância paramagnética eletrônica.

3.3. Síntese dos óxidos de vanádio pelo processo sol-gel

A obtenção dos óxidos de vanádio foi realizada através da hidrólise controlada do precursor $[V_2(OPr^i)_8]$ ao ar. Primeiramente, 0,43 g de $[V_2(OPr^i)_8]$

(0,748 mmol) foram adicionados a um balão de *Schlenk* contendo 20,0 mL (0,261 mol) de isopropanol. Essa mistura gerou uma solução de coloração azul escuro. Posteriormente, a mesma foi misturada a aproximadamente 11,0 mL (0,61 mol) de água destilada, tornando-se imediatamente marrom escuro. A mistura foi colocada em um sistema de refluxo e mantida a 60 °C por 50 h, sob agitação magnética. Após 12 horas de reação, a dispersão formada apresentava uma coloração verde escura, mantendo-se assim até o término da reação. Decorrido este tempo, o sólido foi separado do excesso de água e de solvente por centrifugação. Após a etapa de separação, o sólido obtido foi colocado em estufa a 40 °C para a secagem durante 48 horas. Decorrido este tempo, o mesmo apresentou-se na forma de aglomerados de coloração verde-escuro. Este material será tratado neste relatório por **VOx**.

No intuito de tentarmos obter um outro óxido de vanádio, o óxido obtido anteriormente (VOx), foi submetido a um tratamento térmico, ao ar, durante duas horas a 400 °C, em forno tipo mufla. O sólido resultante apresentou uma coloração amarelo-avermelhado, característica de V₂O₅.

3.4. Síntese química dos híbridos polianilina/óxidos de vanádio

Foram preparadas três diferentes amostras de híbridos para cada óxido de vanádio (VOx e V₂O₅), variando a proporção PAni/óxido. Em um balão de fundo redondo de 150 mL foram adicionados 20,0 mL de uma solução de HCl 2,0 mol·L⁻¹. A este balão, três diferentes volumes de anilina, previamente destilada, foram adicionados: 10,5 µL, 21,0 µL e 42,0 µL (0,115 mmol; 0,230 mmol; 0,460 mmol, respectivamente). Após a homogeneização do sistema, a cada solução ácida de anilina foram adicionados aproximadamente 42,0 mg de óxido de vanádio (VOx ou V₂O₅), o que representaria, inicialmente, uma proporção molar PAni/óxido de 0,5:1; 1:1 e 2:1. Para as seis sínteses, foi possível observar, logo após a adição do óxido, a formação de uma dispersão homogênea de coloração azul-escuro. Todas as reações foram mantidas à temperatura ambiente e sob agitação magnética durante 24 horas. Passado este tempo, as dispersões tornavam-se verde-escuro em todos os casos. Então, as mesmas foram centrifugadas e os sólidos obtidos foram lavados diversas vezes com etanol e

água destilada e posteriormente secos em estufa a 45 °C. A nomenclatura a ser adotada para cada amostra obtida será **PAni/VOx n:m** e **PAni/V₂O₅ n:m**, onde **n** e **m** representam as quantidades molares iniciais de anilina e óxido utilizados. Uma representação esquemática dos procedimentos para a preparação das diferentes amostras encontra-se na Figura 15.

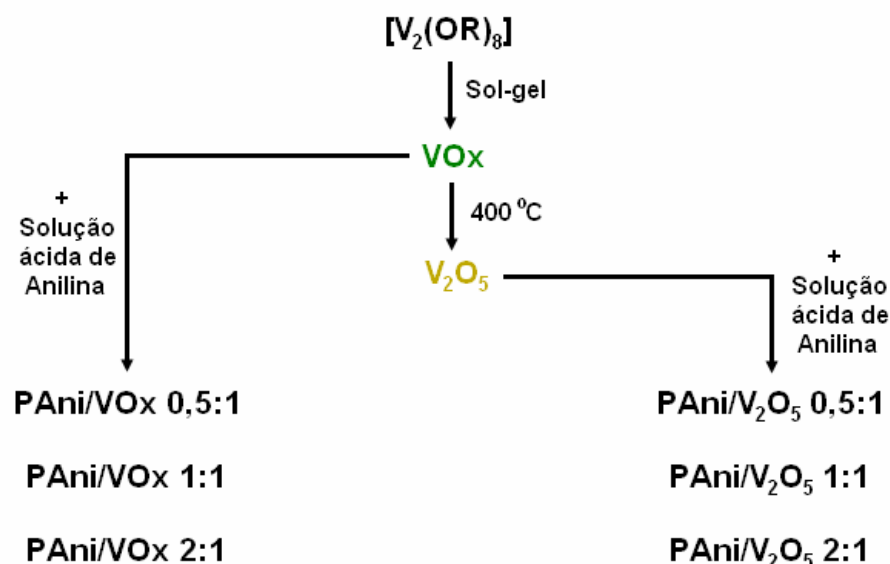


Figura 15: Representação esquemática dos procedimentos para a preparação das diferentes amostras híbridas obtidas.

3.5. Caracterização física das amostras

3.5.1. Difractometria de Raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um equipamento Shimadzu XRD-6000, com radiação Cu-K_α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), e as seguintes condições de trabalho: voltagem 40 kV, corrente 40 mA, velocidade de varredura de 0,02°·seg⁻¹(em 2 θ). As amostras são preparadas a partir da amostra em pó, prensando o sólido em porta amostra de vidro ou alumínio.

3.5.2. Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (IV-TF)

Os espectros de IV-TF foram obtidos em um equipamento BIORAD FTS-3500GX, na região de 400 a 4000 cm^{-1} , com 64 acumulações por espectro, utilizando-se pastilhas de KBr.

3.5.3. Espectroscopia Vibracional Raman

Os espectros Raman foram obtidos em um equipamento Renishaw acoplado a um microscópio ótico. Este último foca a radiação incidente em uma área da amostra de aproximadamente 1 μm^2 . Os lasers utilizados foram o de Ar^+ (514 nm) e o de He-Ne (632,8 nm), ambos na região de 200 a 2000 cm^{-1} e com potência de 0,2 mW.

3.5.4. Espectroscopia na região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis-NIR)

Os espectros UV-Vis-NIR foram obtidos em um espectrofotômetro FEMTO – 800 XI, com as amostras dispersas em água, na região de 190 a 690 nm, utilizando-se a água como referência. Os espectros em modo refletância difusa foram obtidos em um espectrômetro Shimadzu UV-2401 PC com as amostras em pó.

3.5.5. Espectroscopia por Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

As análises por ressonância paramagnética eletrônica foram realizadas em um espectrômetro Bruker ESP300-E operando em banda X (9,5 GHz). As medidas foram realizadas no sólido pulverizado à temperatura ambiente e à 77K.

3.5.6. Voltametria Cíclica

Os estudos eletroquímicos por voltametria cíclica foram realizados empregando um potenciostato Microquímica MPQG-01. Os voltamogramas foram obtidos em soluções 1,0 e 0,5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de LiClO_4 em carbonato de polipropileno. A célula utilizada foi composta por três eletrodos: (i) trabalho: placas de vidro

recobertas por óxido de estanho dopado com flúor (FTO) e com a deposição de uma segunda camada do óxido de vanádio, ou o material híbrido, a ser estudado; (ii) referência: Ag/AgCl e (iii) auxiliar (ou contra-eletrodo): fio de platina. O preparo do eletrodo de trabalho foi conduzido da seguinte maneira:

- (a) filmes do óxido de vanádio VOx – foi preparada uma dispersão de aproximadamente 0,05g de VOx em aproximadamente 100,0 µL de água. Com o auxílio de uma pipeta Pasteur, algumas gotas desta dispersão foram adicionadas sobre a placa de FTO. A secagem do solvente foi feita ao ar e logo após esta etapa, foram realizadas as análises;
- b) filmes dos materiais híbridos – foi preparada uma dispersão de aproximadamente 0,05g dos híbridos PAni/óxido em aproximadamente 100,0 µL de DMF. A dispersão foi sonicada por 10 minutos. A seguir, algumas gotas foram adicionadas sobre a placa de FTO. A secagem do solvente se deu ao ar durante aproximadamente 48 horas. Somente após esta etapa é que as análises foram iniciadas.

3.6.7. Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão, modo baixa resolução (MET) e alta resolução (HRTEM), foram realizadas respectivamente em um equipamento Electron Microscope JEOL JEM 1200 operando a 110 kV e em um equipamento JEOL JEM 3010 a 300 kV. As amostras foram preparadas adicionando-se uma gota das dispersões das mesmas em grades de cobre recobertas com filme de carbono, seguido da secagem do solvente ao ar e à temperatura ambiente.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização dos óxidos obtidos através do processamento sol-gel do precursor $[V_2(OPr^i)_8]$

A síntese do óxido de vanádio através do processo sol-gel levou à formação de um sólido (VOx) que foi caracterizado por difratometria de raios X de pó (DRX). O difratograma obtido está ilustrado na Figura 16-(a). Analisando este difratograma, podemos observar a presença de vários picos de difração, indicando que o sólido VOx corresponde a uma fase cristalina de óxido de vanádio. O pico com 100% de intensidade, observado em $2\theta = 6,3^\circ$ pode estar relacionado à formação de uma estrutura lamelar nesse óxido. Este fato está de acordo com a literatura que afirma que o pico de difração de maior intensidade é típico de estruturas lamelares.^[92] Sendo assim, este pico seria referente aos planos (0 0 2) de estrutura lamelar do óxido.

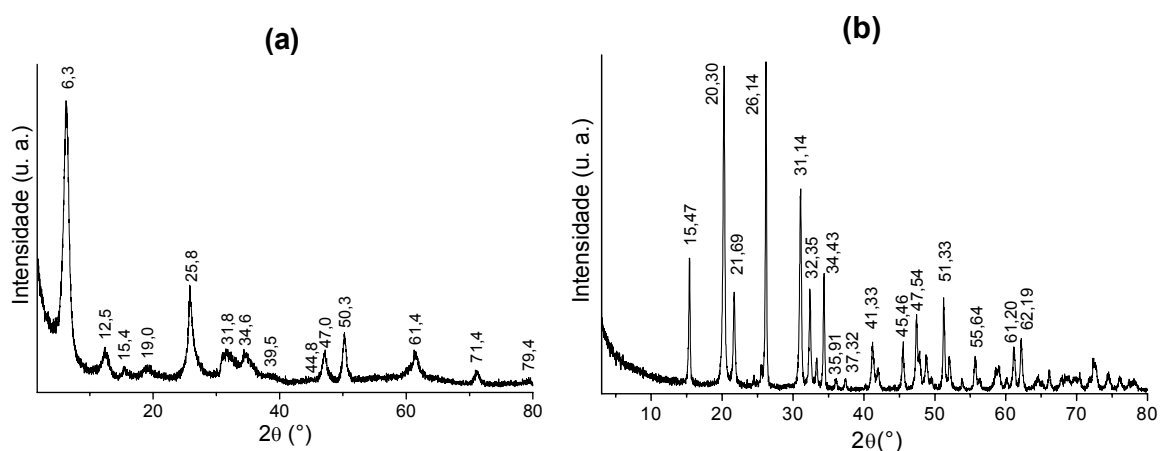


Figura 16: Difratogramas de raios-x dos sólidos: (a) VOx e (b) V_2O_5 .

Dentre as várias estruturas possíveis para diferentes óxidos de vanádio presentes na literatura, o difratograma presente na Figura 16-(a) é muito próximo ao descrito para o óxido $V_{10}O_{24} \cdot 12H_2O$ ^[93], sendo este um óxido de valência mista (V^{IV}/V^V) que é encontrado na natureza na forma de um mineral (*Bariandita*). Os principais resultados extraídos do DRX da Figura 16-(a), em comparação com os dados esperados para este óxido de valência mista, estão presentes na Tabela 2.

Tabela 2: Comparação entre os dados de difração de raios X observados para a amostra VOx e o óxido $V_{10}O_{24} \cdot 12H_2O$. Os valores entre parênteses indicam a intensidade relativa dos picos.

VOx – 2 θ (°) (I/I ₀)	VOx - d (Å)	$V_{10}O_{24} \cdot 12H_2O$ – 2 θ (°) ^[93] (I/I ₀)	$V_{10}O_{24} \cdot 12H_2O$ – 2 θ (°)d (Å) ^[93]	(h k l) ^[93]
6,30 (100)	14,49	6,224 (100)	14,03	(0 0 2)
12,5 (25)	7,25	12,502 (50)	7,08	(0 0 4)
15,4 (15)	5,78	15,491 (70)	5,72	(2 0 2)
-	-	17,810 (10)	4,98	(2 0 4)
19,0 (15)	4,82	18,760 (10)	4,73	(0 0 6)
-	-	21,891 (10)	4,06	(2 0 6)
24,4 (17)	3,68	25,156 (20)	3,54	(0 0 8)
-	-	25,597 (80)	3,48	(1 1 0)
25,8 (41)	3,45	25,977 (80)	3,43	(1 1 1)
-	-	27,791 (50)	3,21	(1 1 3)
-	-	29,281 (40)	3,05	(1 1 4)
-	-	30,691 (20)	2,91	(4 0 2)
31,8 (22)	2,82	31,364 (70)	2,85	(0 0 10)
-	-	33,218 (50)	2,69	(4 0 6)
-	-	34,063 (50)	2,63	(3 1 0)
34,6 (20)	2,61	34,591 (50)	2,59	(3 1 1)
-	-	35,582 (40)	2,52	(3 1 5)
-	-	36,556 (10)	2,45	(3 1 3)
-	-	38,131 (10)	2,36	(3 1 7)
44,8 (14)	2,02	44,917 (10)	2,02	(1 1 11)
47,0 (24)	1,93	46,853 (70)	1,94	(5 1 0)
-	-	47,768 (10)	1,90	(1 1 12)
-	-	49,915 (70)	1,82	(5 1 8)
50,3 (33)	1,81	50,417 (40)	1,81	(3 1 13)
-	-	55,162 (10)	1,66	(4 0 16)
-	-	56,793 (20)	1,62	(1 1 16)
-	-	59,991 (40)	1,54	(4 2 2)
61,4 (22)	1,51	61,353 (50)	1,51	(3 1 17)

Com base nos dados da Tabela 2, é possível notarmos que a maioria dos picos coincide com os picos referentes ao óxido de vanádio $V_{10}O_{24} \cdot 12H_2O$ ^[93], o que representa uma boa indicação de que o processo sol-gel do precursor $[V_2(OPr^i)_8]$, nas condições experimentais descritas neste trabalho, pode estar levando à obtenção deste óxido de valência mista. Vale ressaltar que as diferenças encontradas entre os picos de difração do VOx e os referentes ao $V_{10}O_{24} \cdot 12H_2O$ podem estar relacionadas com o fato deste último se tratar de um mineral. Deste modo, o mesmo possui condições de cristalização completamente distintas das utilizadas para o óxido obtido sinteticamente neste trabalho, tais como ambiente químico, tempo, pressão, temperatura, etc. De acordo com os dados presentes da Tabela 2, a distância basal deste óxido, referente à difração dos planos (0 0 2), corresponde a 14,03 Å.

A Figura 16-(b) apresenta o difratograma de raios X do produto resultante do tratamento térmico do VOx a 400 °C. Podemos notar a presença de vários picos de difração que foram totalmente indexados ao V₂O₅, fase cristalográfica *Shcherbinaita*^[94], como mostra a Tabela 3.

Tabela 3: Comparação entre os dados de difração de raios X observados para o produto resultante do tratamento térmico do VOx a 400 °C e o V₂O₅. Os valores entre parênteses indicam a intensidade relativa dos picos.

VOx a 400 °C – 2 θ (°) (I/I ₀)	VOx a 400 °C d (Å)	V ₂ O ₅ - 2 θ (°) ^[94] (I/I ₀)	V ₂ O ₅ d (Å) ^[94]	(h k l) ^[94]
15,47 (42)	5,71	15,339 (43)	5,77	(2 0 0)
20,30 (100)	4,35	20,244 (100)	4,38	(0 0 1)
21,69 (30)	4,08	21,671 (31)	4,10	(1 0 1)
25,49 (4)	3,49	25,497 (4)	3,49	(2 0 1)
26,14 (69)	3,39	26,099 (71)	3,41	(1 1 0)
30,961 (48)	2,88	30,961 (48)	2,88	(3 0 1)
31,14 (47)	2,85	30,961 (48)	2,88	(4 0 0)
32,310 (26)	2,77	32,310 (26)	2,77	(0 1 1)
32,35 (9)	2,72	33,253 (8)	2,70	(1 1 1)
34,229 (26)	2,66	34,229 (26)	2,66	(3 1 1)
34,43 (2)	2,54	35,949 (3)	2,49	(2 1 1)
37,274 (2)	2,41	37,274 (2)	2,41	(4 0 11)
40,12 (1)	2,21	40,091 (1)	2,24	(3 1 1)
41,20 (11)	2,05	41,158 (11)	2,19	(0 0 2)
41,33 (6)	2,21	41,927 (6)	2,15	(1 0 2)
44,15 (1)	2,03	44,169 (1)	2,04	(2 0 2)
45,46 (1)	1,99	44,308 (1)	2,04	(5 0 1)
45,40 (11)	1,90	45,357 (11)	1,99	(4 1 1)
47,54 (16)	1,88	47,202 (15)	1,92	(6 0 0)
47,72 (11)	1,90	47,720 (11)	1,90	(3 0 2)
48,65 (10)	1,98	48,712 (10)	1,86	(0 1 2)
49,39 (2)	1,84	49,388 (2)	1,84	(1 1 2)
51,33 (16)	1,74	51,115 (17)	1,78	(0 2 0)
51,35 (2)	1,72	51,375 (2)	1,77	(2 1 2)
51,87 (7)	1,70	51,856 (7)	1,76	(6 0 1)
52,38 (1)	1,75	52,380 (1)	1,75	(4 0 2)
53,70 (2)	1,74	53,692 (2)	1,74	(2 2 0)
54,58 (1)	1,70	54,571 (1)	1,70	(3 1 2)
55,60 (7)	1,68	55,530 (7)	1,65	(0 2 1)
55,64 (3)	1,70	56,146 (3)	1,63	(1 2 1)
57,90 (1)	1,60	57,970 (1)	1,58	(2 2 1)
57,95 (1)	1,57	57,970 (1)	1,58	(5 0 2)
58,41 (4)	1,56	58,360 (4)	1,57	(6 1 1)
58,90 (7)	1,55	58,845 (7)	1,56	(4 1 2)
61,20 (3)	1,53	61,927 (10)	1,49	(7 1 0)
62,19 (10)	1,50	63,639 (1)	1,46	(0 0 3)

Comparando os dois difratogramas apresentados anteriormente na Figura 16, podemos notar que não há nenhuma semelhança entre eles, exceto o fato de ambos apresentarem picos referentes a materiais lamelares, VOx com d=14,03 Å

e V_2O_5 com $d=4,37\text{\AA}$. Este resultado nos indica que está ocorrendo uma mudança de fase da amostra, onde o VO_x , após o tratamento térmico, passa a assumir uma nova fase correspondente a outro óxido totalmente diferente, o V_2O_5 . A mudança de fases em óxidos metálicos proporcionada por tratamento térmico é um processo bem conhecido. Isto ocorre devido ao fornecimento de energia ao sistema, na forma de calor, favorecendo a formação de fases mais estáveis. Desta maneira, verificamos que o V_2O_5 pode ser obtido simplesmente através do aquecimento do VO_x . Ambos os óxidos serão utilizados posteriormente como frações inorgânicas para a obtenção de nanocompósitos com a polianilina.

As amostras obtidas também foram analisadas por espectroscopia de IV-TF. Os espectros estão ilustrados na Figura 17. As bandas observadas para ambas as amostras estão dentro da faixa esperada para vibrações da ligação V-O (entre 1100 e 400 cm^{-1}).^[95] e os modos vibracionais, juntamente com as atribuições tentativas, estão sumarizados na Tabela 4. Na Figura 17-(b), podemos observar a presença de bandas de absorção típicas de óxidos V_2O_5 ^[47, 96, 97, 98], atribuídas da seguinte maneira: ν V=O (1018 cm^{-1}), ν_{as} V-O-V (829 cm^{-1}), ν_s V-O-V (632 cm^{-1}), δ V-O-V (517 cm^{-1}) e δ V-O-V (478 cm^{-1}). Em analogia, algumas bandas do espectro do VO_x (Figura 17-(a)) podem ser atribuídas da seguinte maneira: a banda em 1001 cm^{-1} , refere-se ao estiramento V=O, e as bandas localizadas em 669 cm^{-1} e 758 cm^{-1} , que são referentes a estiramentos V-O-V simétrico e assimétrico, respectivamente, e a banda em 544 cm^{-1} atribuída à δ V-O-V. O espectro apresenta ainda bandas de baixa intensidade em 1388 e 669 cm^{-1} , que ainda não foram atribuídas, além da banda de deformação angular da água em 1632 cm^{-1} . É interessante notar que a banda de estiramento V=O está deslocada em 17 cm^{-1} para menores números de onda no espectro do VO_x , em comparação com o V_2O_5 . Esta ocorrência pode estar relacionada com um aumento no comprimento da ligação V=O devido à coordenação ou ligação de hidrogênio dos grupos V=O com moléculas de água no VO_x , diferente no V_2O_5 .^[99]

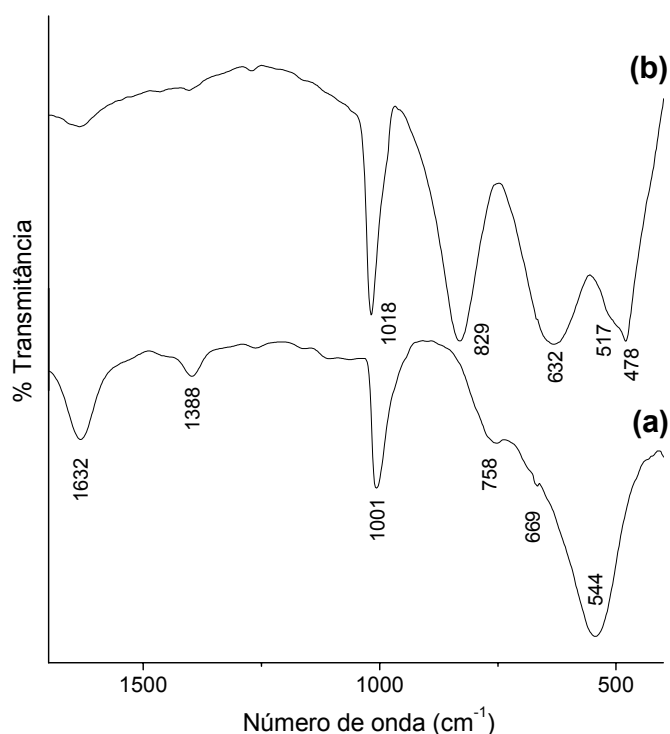


Figura 17: Espectros IV-TF dos óxidos de vanádio: (a) VOx e (b) V₂O₅.

Tabela 4: Principais bandas observadas nos espectros IV-TF do VOx e V₂O₅, e respectivas atribuições tentativas.^[95-97]

VOx (cm ⁻¹)	V ₂ O ₅ (cm ⁻¹)	Atribuições
1388	1387	-
1001	1018	ν V=O
758	829	ν_{as} V-O-V
669	632	ν_s V-O-V
544	517, 478	δ V-O-V

A espectroscopia de UV-Vis-NIR tem sido amplamente utilizada para a investigação das estruturas e dos estados de oxidação de óxidos de vanádio que possuam transições referentes à transferência de carga do ligante para o metal (LMTC) ocorrendo para V^(V) na região de 200-550 nm, além de transições d-d que ocorrem para V^(IV) e V^(III) na região de 400-1000 nm.^[100]

Para a análise de espectroscopia UV-Vis-NIR dos óxidos obtidos, dispersões coloidais dos mesmos foram preparadas com o auxílio de um ultrassom. Tanto o VOx quanto o V₂O₅ na forma de pó foram sonicados em água

originando dispersões coloidais de coloração verde e amarela, respectivamente. Os espectros obtidos estão ilustrados na Figura 18.

Tanto o espectro do VOx quanto do V₂O₅ exibe duas bandas localizadas entre 200 e 400 nm. Segundo estudos anteriores descritos na literatura, a banda em 254 nm é referente à transição de transferência de carga O²⁻→V^(V) que ocorre em centros de V^(V) de baixo número de coordenação.^[101] Segundo Chary e colaboradores^[102], a banda em aproximadamente 380 nm é referente à transição que ocorre do ligante para o metal (LMTC) típica de íons V^(V) coordenados por cinco ligantes oxigênio na forma de pirâmide de base quadrada, como representado esquematicamente na Figura 12. O fato inesperado presente na Figura 18 é a grande similaridade entre os espectros das amostras VOx (verde) e V₂O₅ (amarelo), bem como a ausência de bandas entre 400-1000 nm na amostra VOx, características da presença de V^(IV).

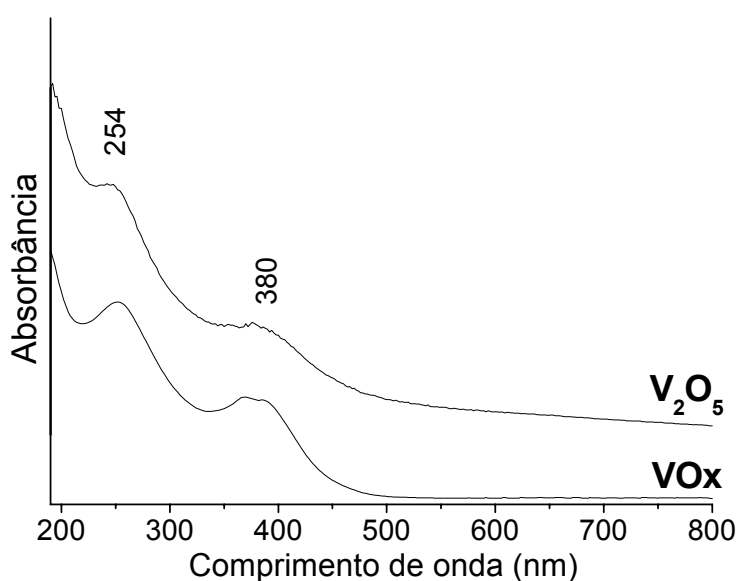


Figura 18: Espectros UV-Vis de dispersões aquosas dos óxidos VOx e V₂O₅.

Sabe-se que as bandas de transições d-d características de espécies de V^(III) e V^(IV) têm intensidades muito baixas e são bastante largas.

No sentido de tentarmos observar as bandas, que ocorrem na região do visível e estavam ausentes nos espectros de dispersão do VOx, foram realizadas medidas de UV-Vis em modo de refletância difusa, utilizando-se a amostra sólida. O espectro obtido da amostra VOx está ilustrado na Figura 19. Podemos notar além da presença das bandas identificadas nos espectros de dispersão

deslocados para maiores comprimentos de onda (274 e 413 nm), três novas bandas localizadas em aproximadamente 516, 568 e 760 nm. Estas bandas são atribuídas a transições que normalmente ocorrem em centros de vanádio(IV). Por serem referentes à transições do tipo d-d, são bem menos intensas se comparadas à bandas de transições que ocorrem do ligante para o metal (LMTC), como é o caso das bandas observadas em 274 e 413 nm na Figura 19. Assim, o espectro do sólido nos confirma a presença de centros de vanádio (IV) no óxido VOx, juntamente com centros de vanádio (V). Estes resultados estão coerentes com a proposta inicial de que o óxido obtido pelo processamento sol-gel do precursor $[V_2(OR)_8]$ trata-se de um óxido de vanádio com valência mista (IV/V). Comparando as duas bandas observadas no espectro de dispersão, 254 e 380 nm, com as bandas de maiores intensidades obtidas nos espectros da amostra sólida, 274 e 413 nm, podemos notar que houve um deslocamento em ambas para maiores valores de comprimento de onda. Vale ressaltar que a técnica de UV-Vis em modo de refletância difusa utiliza aproximações e cálculos matemáticos para correções através da transformada de Kubelka-Munk. Assim, é esperado, e absolutamente normal, encontrarmos uma diferença na localização das bandas ao comparamos diretamente os dois espectros obtidos através das duas técnicas. Além disso, efeitos cooperativos do espectro sólido não podem ser descartados.

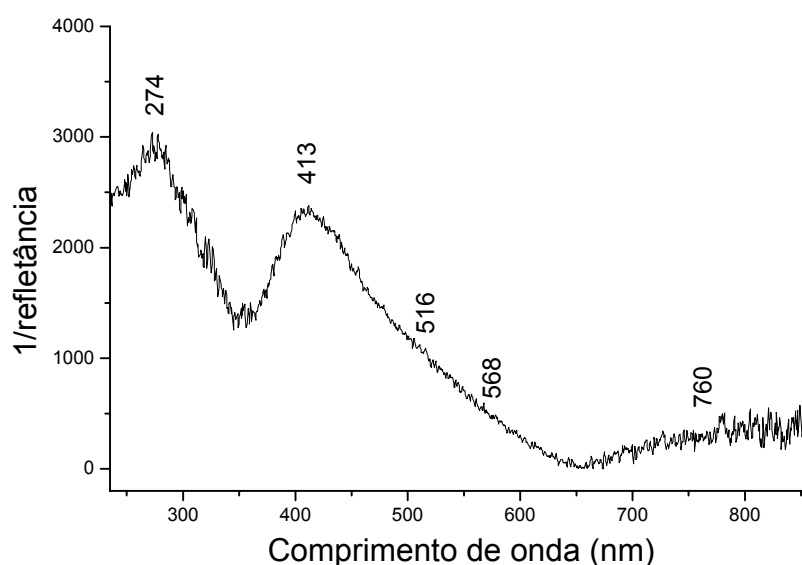


Figura 19: Espectros UV-Vis em modo de refletância obtidos diretamente a partir do sólido VOx.

Visando uma melhor compreensão da estrutura química dos óxidos obtidos, foram realizadas análises por espectroscopia Raman. Através desta técnica, é possível correlacionar o espectro vibracional obtido diretamente com as distâncias de ligação e modos de coordenação metal-oxigênio, o que torna possível a elucidação da estrutura molecular de uma dada espécie química.^[103] Os espectros foram obtidos utilizando-se dois lasers: o laser vermelho (emitindo em $\lambda=632,8$ nm) e o laser verde (emitindo em $\lambda=514$ nm). Os espectros de ambos os óxidos estão ilustrados na Figura 20.

De acordo com os espectros da Figura 20-(I), nota-se claramente que o resultado é ligeiramente diferente para cada um dos espectros obtidos com diferentes lasers. Esta diferença é marcada principalmente por mudanças nas intensidades relativas e energias de algumas bandas, e pela ausência da banda em 908 cm^{-1} no espectro obtido com laser verde. Este comportamento está relacionado à intensificação de alguns modos de vibração causado pelo efeito conhecido como Raman Ressonante. O mesmo fenômeno não é observado nos espectros do V_2O_5 , Figura 20-(II), onde ambos os espectros são absolutamente idênticos.

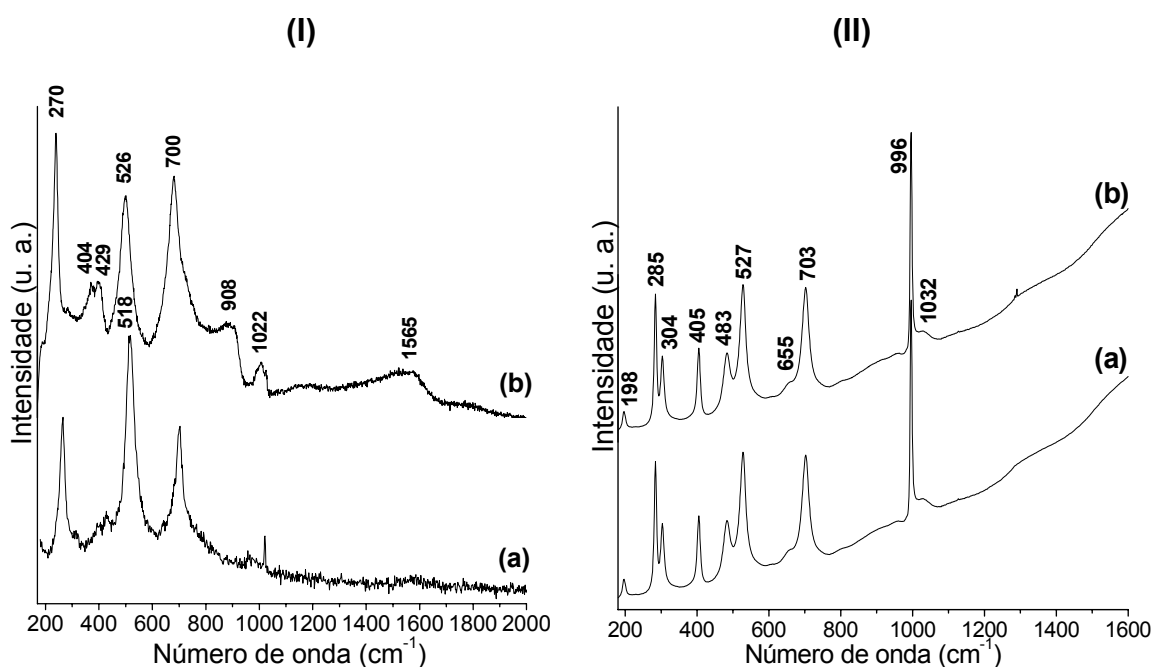


Figura 20: Espectros Raman dos óxidos: (I) VOx e (II) V₂O₅ coletados com diferentes energias de laser: (a) laser verde ($\lambda=514$ nm) e (b) laser vermelho ($\lambda=632,8$ nm).

Especificamente para o laser verde, seu comprimento de onda (514 nm) coincide exatamente com a banda de transição d-d com o máximo em 516 nm (Figura 19). Como esta banda se refere à presença de centros de vanádio (IV), as modificações espectrais observadas no espectro Raman devem ser atribuídas à vibrações envolvendo estes centros. No caso observado na Figura 20-(I), o espectro obtido com o laser verde apresenta um aumento da intensidade relativa da banda em 526 cm^{-1} , indicando uma participação dos centros de V(IV) nesta vibração.

Analisando os espectros Raman do VOx (Fig. 20-(I)) temos que as bandas localizadas em 1022 cm^{-1} e 1565 cm^{-1} são referentes a modos de vibração $\nu(\text{V}=\text{O})$, enquanto que a banda em 702 cm^{-1} é tentativamente atribuída a estiramentos do tipo V–O. Segundo um estudo realizado por Hardcastle e colaboradores^[103], as distâncias de ligação metal-oxigênio em óxidos de metais de transição podem ser correlacionadas com os modos de vibração observados num espectro Raman. Eles concluíram que em óxidos de vanádio, distâncias de ligação curtas geralmente estão associadas às ligações terminais V=O e aparecem em regiões de números de onda mais altos (acima de 800 cm^{-1}), enquanto as distâncias de ligação intermediárias são tipicamente relacionadas a ligações em ponte, cujas frequências de estiramento Raman aparecem na região entre 600 e 800 cm^{-1} .^[103]

As demais bandas observadas nos espectros do VOx ainda não foram identificadas por se tratar de uma amostra ainda não relatada na literatura. Todavia, podemos notar a semelhança na localização das bandas se compararmos os espectros do VOx com os espectros do V_2O_5 . Deste modo, torna-se viável supor que a maioria dos modos vibracionais apresentados pelo V_2O_5 também ocorrem para o óxido de vanádio obtido neste trabalho. Portanto, alguns dos modos vibracionais que ocorrem para o V_2O_5 , contidos na Tabela 5, também podem ser atribuídos tentativamente para o VOx.

O pentóxido de vanádio exibe bandas de espalhamento Raman em 996, 701, 526, 481, 404, 304, 283, 200, 146 e em 104 cm^{-1} , que estão relacionadas diretamente às distâncias de ligação V–O no V_2O_5 .^[103] A ligação curta (V=O) é a responsável pela banda de espalhamento em 996 cm^{-1} (modo vibracional A_g).^[96, 97, 103] De acordo com dados disponíveis na literatura^[104, 105, 106, 107], a ocorrência desta banda em números de onda menores que 1000 cm^{-1} indica que

a amostra não contém água de hidratação. A Tabela 5 traz a atribuição tentativa das principais bandas observadas nos espectros do V_2O_5 presentes na Figura 20-(II), bem como uma comparação com dados publicados na literatura para o V_2O_5 .

Tabela 5: Comparação entre as bandas (em cm^{-1}) observadas nos espectros Raman da amostra V_2O_5 com os dados da literatura.^[96, 97]

Atribuição tentativa / Modos Vibracionais relatados para o V_2O_5	Números de onda da literatura		Números de onda experimental
	Referência 96	Referência 97	V_2O_5
$\nu(V=O) A_g$	994	994	996
$\nu(V-O-V) A_g$ e A_g	404, 526	404, 527	405, 527
$\nu(V-O-V) B_{2g}, B_{3g}$ e A_g	701, 481	701, 480	703, 483
$\delta(V-O-V) B_{3g}$	283	280	285
Modos externos A_g e A_g	304, 198	304, 198	304, 198

Assim, os resultados obtidos estão mais uma vez coerentes com os dados de DRX, pois a fase de V_2O_5 obtida após o tratamento térmico do VOx não apresenta moléculas de água em sua estrutura.

Análises por Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) no estado sólido também foram realizadas com os óxidos VOx e V_2O_5 e os espectros obtidos estão ilustrados na Figura 21.

Os espectros obtidos para o VOx confirmam definitivamente a presença de V(IV) no material, uma vez que o V(V) é uma espécie diamagnética, não apresentando, portanto, sinal no espectro de RPE. Este resultado corrobora os dados discutidos anteriormente de que o produto VOx consiste em um óxido de valência mista. Através da análise do espectro de RPE do VOx obtido à baixa temperatura (77 K) podemos perceber a presença de 8 linhas sendo este comportamento característico de sistemas VO^{2+} , onde se observa a interação hiperfina entre o *spin* do elétron desemparelhado dos centros de $V^{(IV)}$ ($3d^1$, $S = 1/2$) com o *spin* nuclear deste metal ($I = 7/2$, abundância natural = 99,8%). Já o espectro de RPE obtido a 300 K mostra apenas uma linha alargada, fato este que nos sugere a ocorrência de uma forte interação magnética entre sítios de vanádio (IV), devido à ausência da estrutura hiperfina esperada.

Já para o V_2O_5 , tanto os espectros obtidos a 300 K quanto a 77 K apresentam um sinal largo centrado em aproximadamente $g = 3400$. Este sinal largo também é referente aos centros de $V^{(IV)}$ remanescentes na estrutura deste óxido, pois mesmo após o tratamento térmico do VOx, é possível (e absolutamente normal) que alguns centros de vanádio (IV) não tenham sofrido oxidação. O fato de o sinal estar largo provavelmente se deve à interações que ocorrem entre estes sítios de vanádio. Estas podem se dar através de pontes formadas entre os centros de $V^{(V)}$, ou diretamente entre os próprios centros de vanádio (IV). Cabe ressaltar que traços de $V^{(IV)}$ são sempre detectados em diferentes amostras de V_2O_5 .

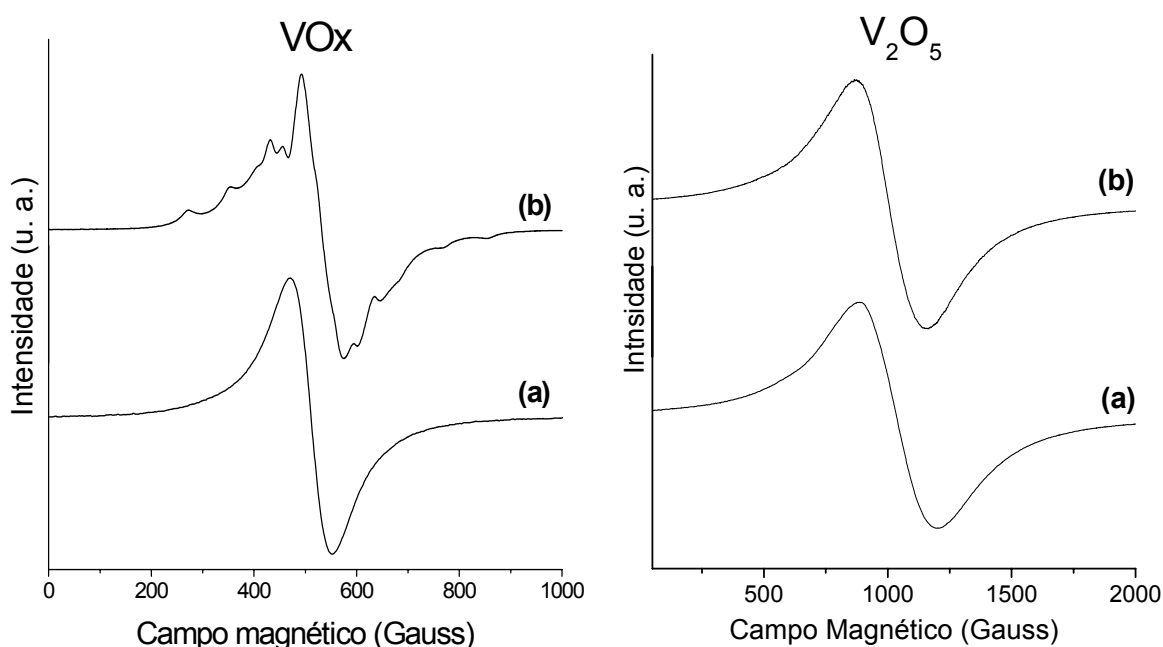


Figura 21: Espectros de RPE dos sólidos VOx e V_2O_5 obtidos a: (a) 300 K e (b) 77 K.

Finalmente, no sentido de investigarmos a morfologia e o tamanho de grãos dos óxidos de vanádio obtidos neste trabalho, foram obtidas imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET). Na Figura 22 estão ilustradas as imagens de MET do VOx. Podemos observar que a amostra é composta por folhas com dimensões em escalas nanométricas ($350 \times 50 \times 1$ nm), as quais passaremos a tratar de nanofolhas. Se analisarmos detalhadamente a diferença de contrastes entre as nanofolhas e o filme de carbono da grade do porta-amostra, podemos notar que esta diferença é muito sutil. Este fato se deve ao

número reduzido de átomos “leves” presentes em cada uma das nanofolhas de VOx, resultando, assim, em um baixo contraste nas imagens. Isto se torna mais fácil de ser visualizado quando observamos um conjunto destas nanofolhas mais de perto, como mostra a Figura 22-(b). A amostra utilizada para o preparo da grade de microscopia foi uma dispersão coloidal do VOx, em água, cuja coloração é verde. Esta dispersão é bastante estável (por exemplo, há uma dispersão preparada há mais de um ano sem que nenhum sólido houvesse se depositado no fundo do frasco durante este tempo). Isto nos sugere que a estrutura lamelar do óxido VOx sofre uma esfoliação em meio aquoso, e devido ao tamanho reduzido das nanofolhas (lamelas), as mesmas ficam em “solução” (dispersão coloidal). Um trabalho recente descreve este tipo de comportamento para óxidos de vanádio.^[108] Em outras palavras, cada nanofolha observada na Figura 22 corresponde a uma lamela do VOx, cuja estrutura lamelar é formada pelo seu empilhamento.

A Figura 22-(d) apresenta um campo contendo duas nanofolhas (sobrepostas uma sobre a outra) isoladas das demais. A partir deste campo de observação foi possível a realização de uma medida de difração de elétrons em área selecionada, e o resultado obtido está ilustrado na parte inferior direita da Figura 22-(d). Nota-se uma alta cristalinidade, com a nanofolha apresentando padrão de difração de monocristal. A indexação de cada um dos “spots” do padrão de difração de elétrons destas nanofolhas e a correta interpretação destes resultados serão de suma importância na atribuição exata da fase cristalográfica que corresponde ao VOx. Esforços nesta direção vêm sendo realizados.

A microscopia eletrônica de transmissão nos permite ainda, dentre várias outras técnicas associadas, obter imagens formadas apenas a partir de materiais cristalinos que compõem a amostra. A formação deste tipo de imagem, conhecida como imagem em campo escuro, se dá através do fenômeno físico conhecido como difração. Para isto, o feixe de elétrons principal do microscópio é bloqueado, deixando-se passar pela amostra apenas os elétrons que são difratados por esta. Assim, podemos associar as imagens em campo claro com as imagens obtidas em campo escuro de uma dada amostra e obtermos informações a respeito da cristalinidade desta amostra analisada. Neste sentido, foram obtidas imagens de campo claro e campo escuro ilustradas nas Figuras 22-(e) e (f), respectivamente, de uma mesma região da amostra VOx. Na imagem de campo escuro (Figura 22-

(f)), temos a inversão do contraste, onde as partes claras ocorrem devido à difração de elétrons causada pelas estruturas cristalinas contidas na amostra (ou seja, os pontos claros presentes na Figura 22-(f) correspondem à regiões onde existem estruturas cristalinas, no caso o óxido de vanádio VOx). Estes resultados nos revelam a alta cristalinidade do VOx, estando coerente com os resultados apresentados por DRX e difração de elétrons para este mesmo óxido.

Nas imagens da Figura 22-(a) e (e) é possível observar algumas “estruturas”, com maior contraste, e com uma dimensão lateral bastante reduzida, quando comparado com as nanofolhas individuais. Uma destas estruturas é observada no centro da imagem da Figura 22-(b). Visando uma correta interpretação destas estruturas, foram realizadas medidas de microscopia eletrônica de transmissão em modo alta resolução, e os resultados estão presentes na Figura 23.

Através das imagens de microscopia eletrônica de transmissão em modo de alta resolução (HRTEM), podemos alcançar uma visualização direta da estrutura atômica da amostra em questão, mas é necessário que alguns pontos sejam ressaltados quanto à sua interpretação. Quando o feixe de elétrons passa por um cristal fino orientado, o contraste da imagem reproduz, em primeira aproximação, a periodicidade e simetria do potencial da amostra naquela orientação. Estes, por sua vez, estão diretamente relacionados com a estrutura do cristal. Num material amorfo ou cristalino desorientado, o potencial projetado não tem periodicidade definida, não sendo possível conseguir uma informação estrutural da imagem, porque, na microscopia eletrônica de transmissão, só a projeção das colunas de átomos é obtida, e somente é possível identificar o arranjo atômico de uma dada partícula se ela estiver orientada em relação ao feixe de elétrons.

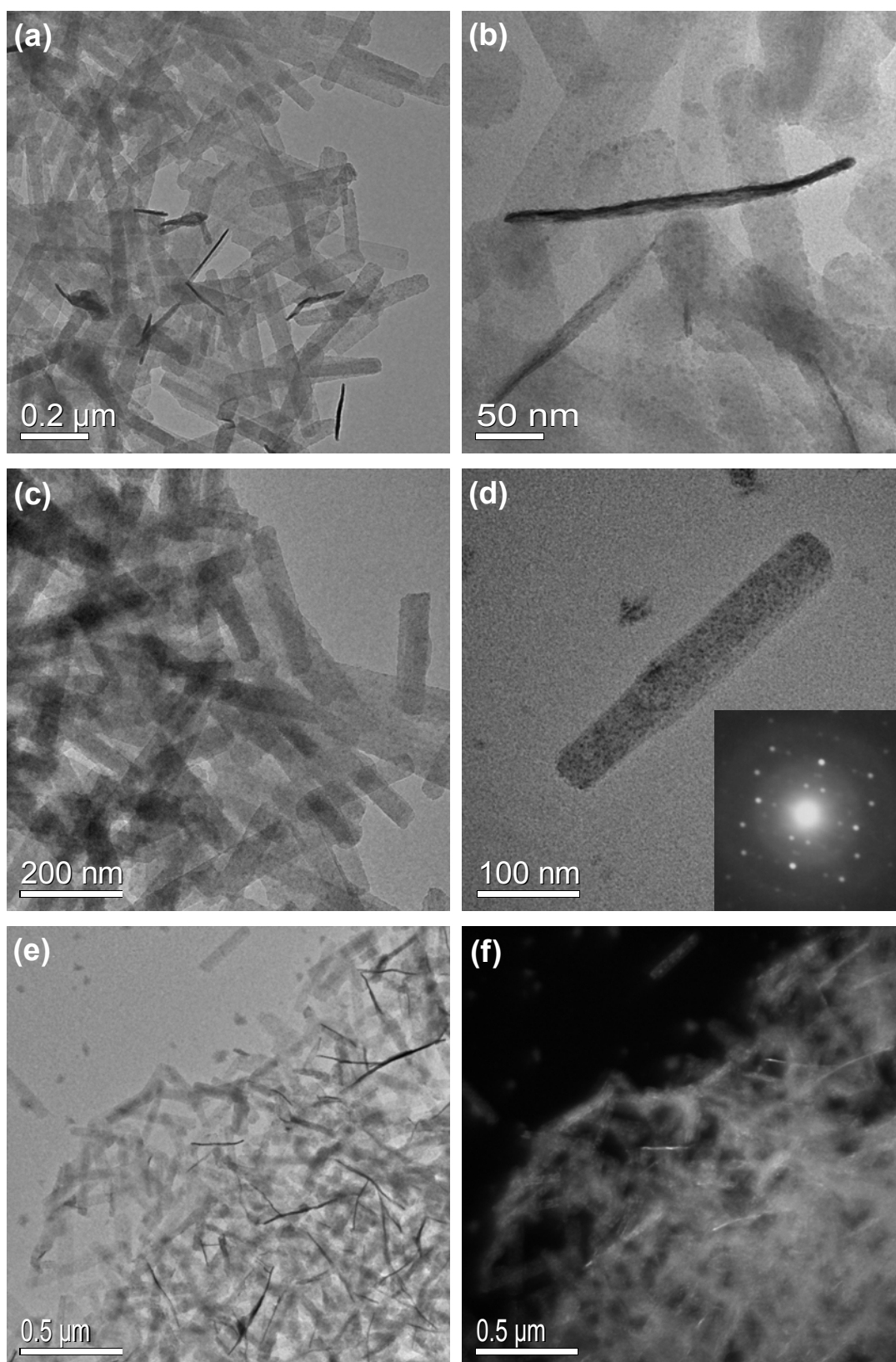


Figura 22: Imagens de MET de VOx.

Como pode ser claramente observado na Figura 23-(a), temos uma daquelas estruturas apresentadas no centro da imagem da Figura 22-(b), onde as estruturas de maior contraste observadas na amostra correspondem à

remanescência da estrutura lamelar, do VOx, que não foi totalmente esfoliada quando da preparação da dispersão coloidal. A imagem nos indica que este conjunto de nanofolhas (8 no total) apresenta uma sobreposição das mesmas, umas sobre as outras, no sentido do eixo cristalográfico *c*, de tal maneira que o feixe de elétrons do microscópio conseguiu passar entre essas folhas nos possibilitando visualizar os espaços interlamelares. O cálculo das distâncias entre duas lamelas obtidos através da Figura 23-(a) é igual a 14,1 Å, muito próximo do valor de 14,03 Å obtido por DRX.

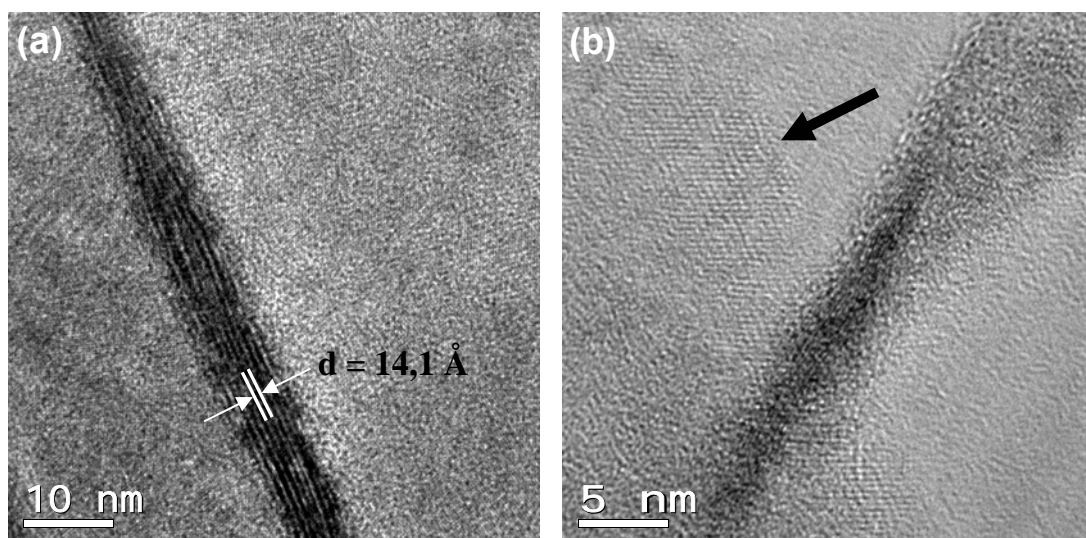


Figura 23: Imagens de HRTEM de VOx.

Na Figura 23-(b) é possível observar a imagem de uma outra estrutura formada pelo empilhamento de algumas lamelas (neste caso sem orientação com o feixe de elétrons), além da imagem de uma única nanofolha (indicada por uma seta). Se analisarmos com bastante cuidado esta imagem, podemos perceber o arranjo atômico da mesma. Esta é uma análise mais criteriosa, pois aqui o contraste entre a amostra e o filme do porta-amostra é quase imperceptível. Porém, é possível diferenciarmos a amostra do filme de carbono devido à organização dos átomos no VOx contra a aleatoriedade dos átomos na estrutura amorfa do filme de carbono. Estas imagens de HRTEM também estão passando por interpretações aprofundadas que nos auxiliarão a determinar a estrutura cristalográfica deste óxido.

A Figura 24 apresenta um conjunto de imagens de MET do V_2O_5 obtido através do tratamento térmico a 400 °C do VOx. O primeiro indício de que

estávamos obtendo partículas com tamanhos reduzidos de V_2O_5 foi durante o preparo desta amostra para a realização das primeiras análises de MET. Ao sonicarmos o V_2O_5 em água, notamos que após alguns minutos o pó se dispersava quase que totalmente e uma dispersão estável de coloração amarela ia se formando.

As imagens presentes na Figura 24 indicam que o V_2O_5 foi obtido na forma de grãos aproximadamente esféricos, com tamanhos na faixa de nanômetros (diâmetros entre 5 e 20 nm). As imagens mostram as nanopartículas (NPs) bastante aglomeradas, provavelmente decorrente do método de preparação, ou da alta “concentração” da dispersão coloidal utilizada para preparar estas amostras para a análise de MET. Esta aglomeração pode ser desfeita tratando-se a dispersão em banho de ultra-som por poucos minutos, de forma a isolar as NPs deste óxido. Tal procedimento foi realizado na preparação da amostra para HRTEM, e será discutido adiante.

A alta cristalinidade do V_2O_5 , verificada por DRX foi confirmada através das imagens de campo escuro desta amostra, coletadas a partir da imagem em campo claro presente na Figura 24-(e).

Imagens de HRTEM deste mesmo óxido também foram obtidas e são apresentadas na Figura 25. Estas imagens nos permite observar NPs com diâmetros variando de 5 a 20 nm, aproximadamente. Na imagem da Figura 25-(a) foi possível identificarmos os planos atômicos referentes à estrutura cristalina deste óxido. A família de planos apresentada nesta imagem é referente aos planos cristalinos (5 0 1), cuja distância média entre os mesmos é de 2,08 Å. Na imagem da Figura 25-(c) é possível observarmos um conjunto de cinco NPs de V_2O_5 . Nas imagens das Figuras 25-(b), (d), (e) e (f) observa-se uma única NP de V_2O_5 , em destaque em cada imagem, onde diversas famílias de planos podem ser observadas em cada nanopartícula.

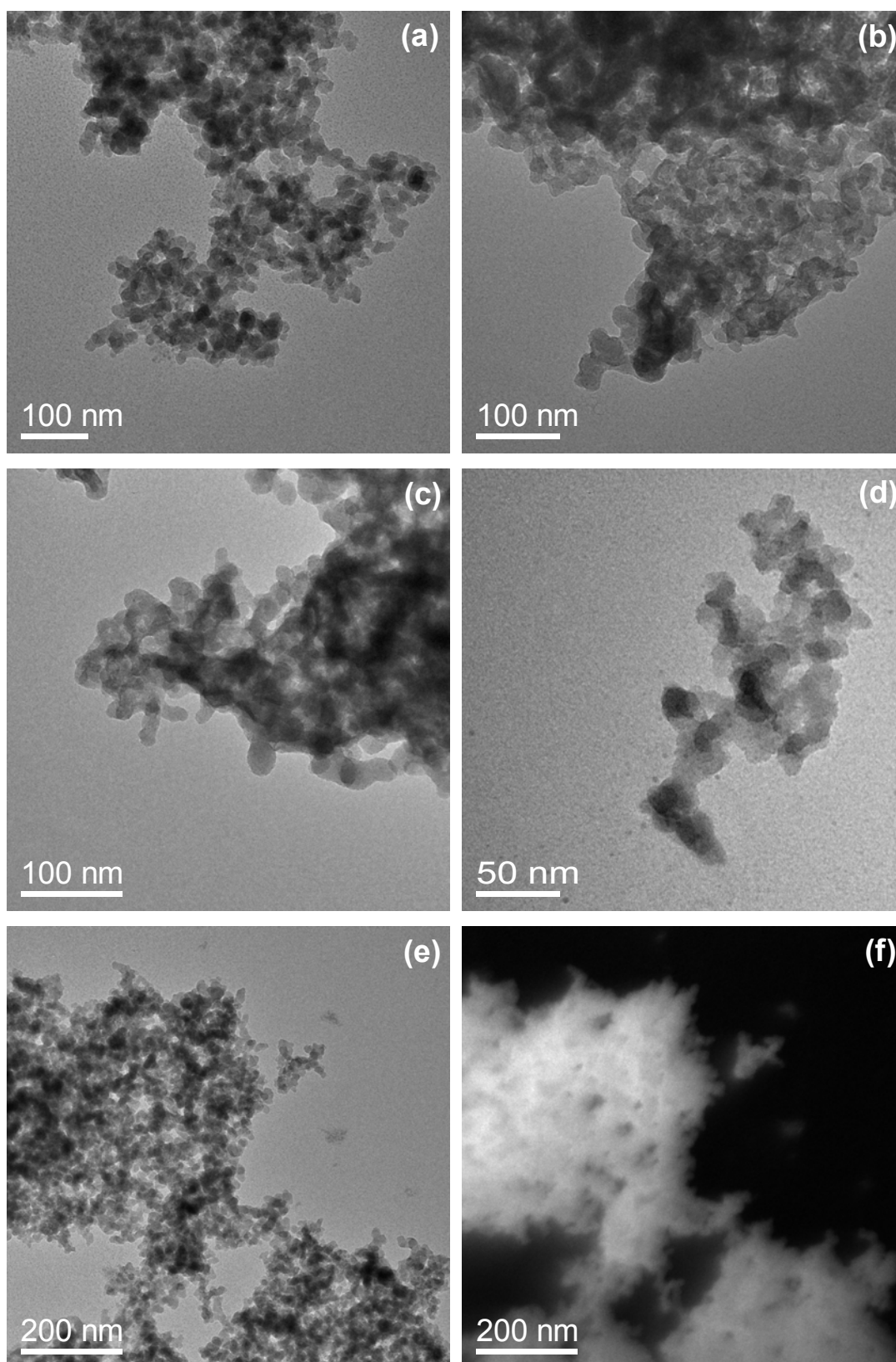


Figura 24: Imagens de MET de V_2O_5 .

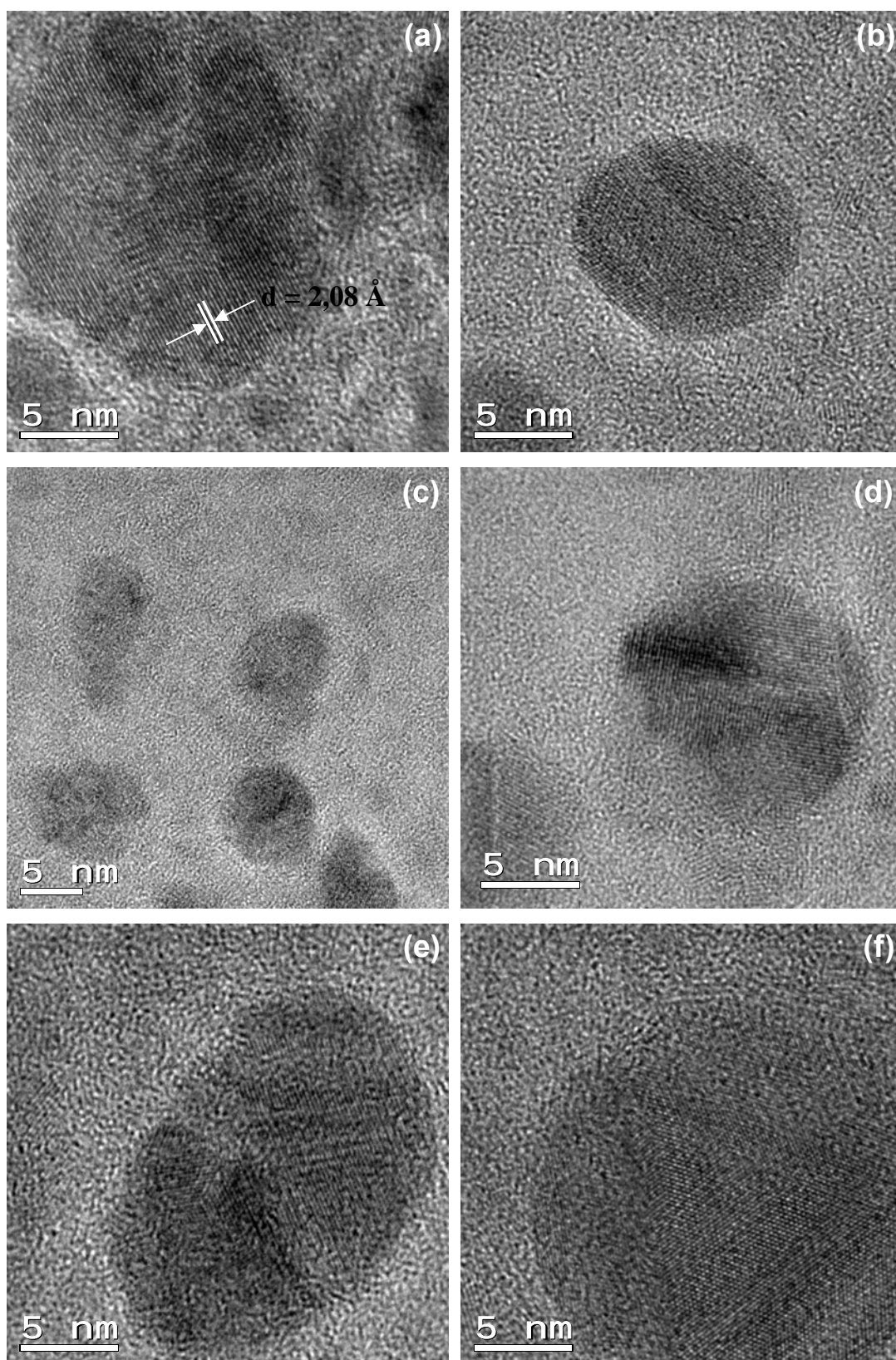


Figura 25: Imagens de HRTEM do V_2O_5 .

Filmes da amostra VOx foram depositados sobre substratos de vidro recobertos com óxido de estanho dopado com flúor (FTO). O comportamento

eletroquímico destes materiais foi estudado em solução de LiClO_4 ($1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) em carbonato de propileno, e os resultados encontram-se ilustrados na Figura 26.

O voltamograma apresenta um par redox característico para o par V(IV)/V(V) , indicando que o material apresenta eletroatividade e boa capacidade de inserção de íons Li^+ . Uma evidente mudança cromática (verde-azul) pode ser observada no material durante a ciclagem.

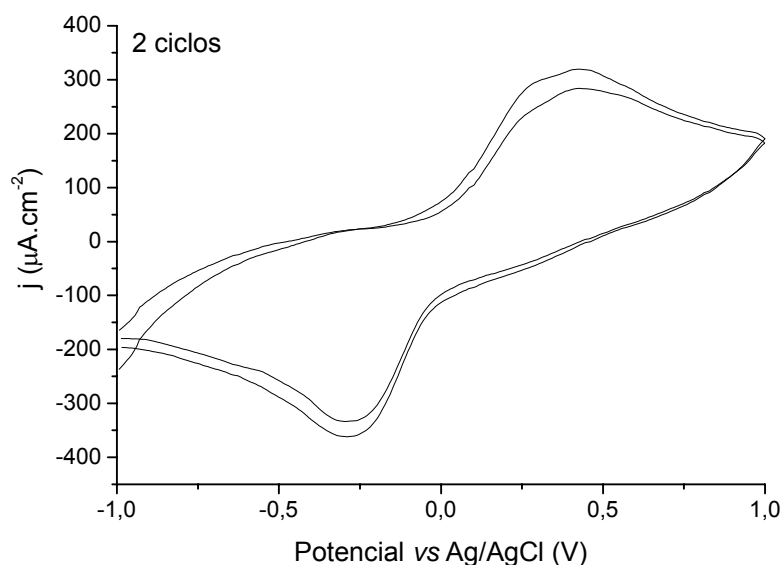


Figura 26: Voltamogramas obtidos a partir de um filme fino de VOx . $v=50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Como uma das principais aplicações para óxidos de vanádio é a utilização dos mesmos como cátodos em baterias recarregáveis de íons lítio, faz-se necessário um estudo mais detalhado do comportamento eletroquímico deste óxido obtido frente a diversas condições experimentais, visando a aplicação do mesmo nas referidas baterias. Neste sentido, umas das variáveis estudadas aqui foi o tempo de vida dos filmes de VOx preparados, conforme descrito no tópico dos procedimentos experimentais, frente à várias ciclagens eletroquímicas. Foram aplicados 120 ciclos e o conjunto de voltamogramas está presente na Figura 27. Podemos notar que inicialmente os picos referentes ao par redox V(V)/V(IV) encontram-se muito bem definidos. À medida que o número de ciclos vai avançando, até chegar ao 120º ciclo, os mesmos não sofrem praticamente nenhuma alteração, ainda continuam bem definidos e com pouca variação na intensidade. Estes fatos sugerem que este óxido possui uma alta capacidade de inserção dos íons lítio entre suas lamelas, que esta inserção se dá de uma

maneira reversível (como mostrado no voltamograma através da presença do par redox), sem causar a destruição das lamelas deste óxido, e com boa resistência a diferentes ciclagens, o que o torna um promissor material para a aplicação em cátodos de baterias de íons lítio.

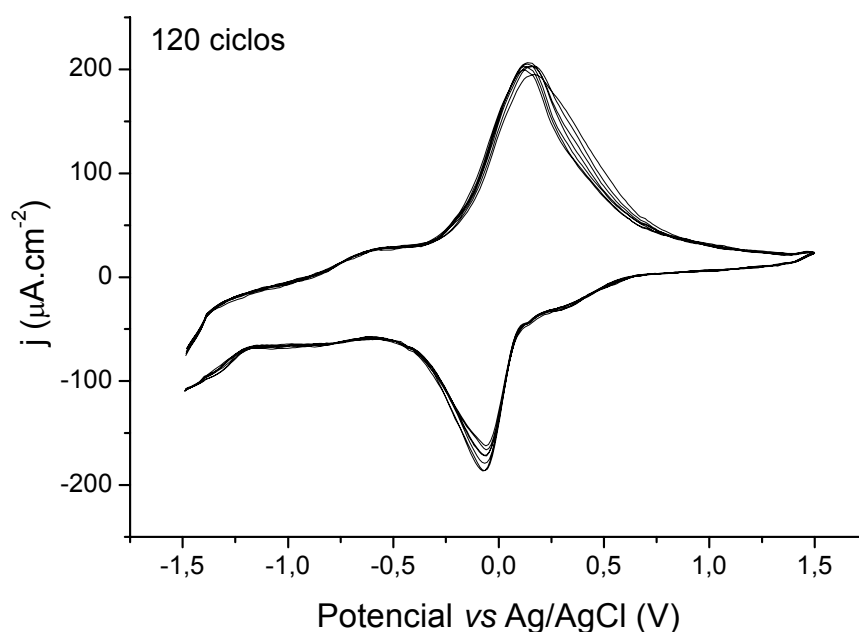


Figura 27: Voltamogramas obtidos a partir de um filme fino de VOx. $v=50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Para estudo do comportamento eletroquímico do V_2O_5 , um filme fino de VOx foi preparado sobre uma placa de ITO e posteriormente aquecido a 400°C , originando desta forma um filme de V_2O_5 . Os voltamogramas obtidos estão ilustrados na Figura 28.

Nos voltamogramas é possível observarmos a presença de 3 pares redox que seriam referentes aos três processos redox envolvidos neste óxido. Estes pares estão representados no voltamograma pelas letras a, b e c e são característicos de processos de inserção/desinserção de Li^+ em V_2O_5 cristalino. Diferente dos resultados obtidos para o VOx, os picos observados para o V_2O_5 tornam-se cada vez menos intensos à medida em que se avança nos números de ciclos aplicados. As mudanças no perfil do voltamograma com o número de ciclos indicam possíveis transformações morfológicas/estruturais no material. Este tipo de mudança estrutural foi reportado para o V_2O_5 cristalino.^[109, 110] O voltamograma do óxido de vanádio cristalino é diferente dos xerogéis de V_2O_5 , tal como abordado por vários autores^[111], visto que os xerogéis exibem um melhor

comportamento eletroquímico em termos de reversibilidade, por exemplo, devido à uma interação fraca entre as lamelas do óxido que permite uma inserção rápida de íons lítio na estrutura.

Como pode ser visto na Figura 28, com a aplicação de apenas dez ciclos, o V_2O_5 já começa a perder suas características iniciais tornando-o assim um material com propriedades pobres em termos de aplicações em baterias recarregáveis.

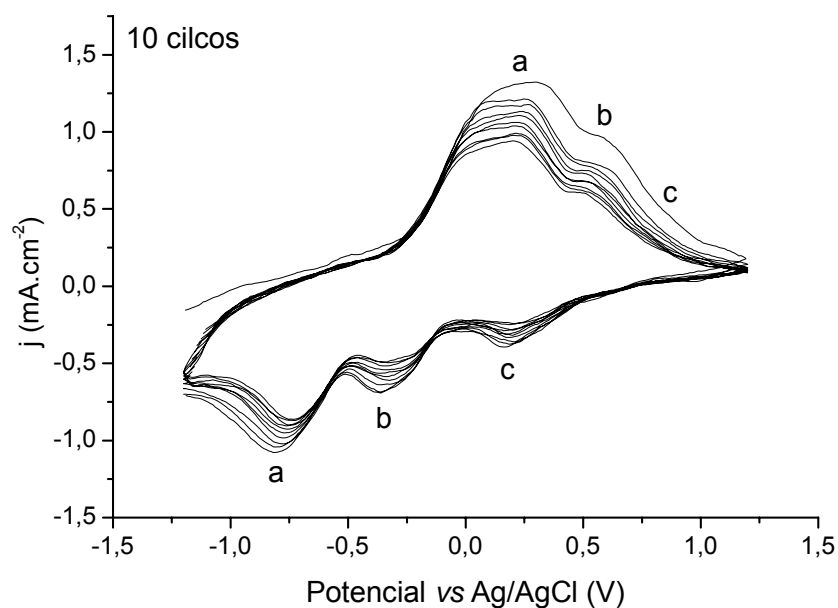


Figura 28: Voltamogramas obtidos a partir de um filme fino de V_2O_5 . $v=50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Os resultados apresentados até o momento indicam que, nas condições experimentais utilizadas, a hidrólise e condensação do $[V_2(OR)_8]$ leva à formação de um sólido lamelar, de valência mista $V^{IV/V}$, com composição provável de $V_{10}O_{24}\cdot nH_2O$, cujo tratamento térmico a 400°C leva à formação de V_2O_5 . Com base nestas informações, passaremos agora à caracterização dos materiais híbridos formados entre estes óxidos e a polianilina.

4.2. Caracterização dos híbridos formados entre a polianilina e os óxidos de vanádio

É importante ressaltar que todas as amostras híbridas polianilina/óxidos de vanádio foram obtidas somente pela mistura dos respectivos óxidos com uma solução ácida de anilina, ou seja, sem a adição de um agente oxidante, o que

normalmente se faz necessário. Diversos trabalhos relatados na literatura descrevem a obtenção de material híbrido do tipo PANi/V₂O₅.^[16, 18-21] Nestes trabalhos, os autores também não fazem uso de agentes oxidantes extras e obtém a polianilina em sua forma condutora (sal esmeraldina).^[16, 18-21] Isso acontece devido aos centros de V^(V) pertencentes à estrutura do V₂O₅ que atuam como oxidante. Sendo assim, a presença da PANi nos híbridos PANi/óxido de vanádio pode ser atribuída à oxidação da anilina pelos centros de V(V) presentes na estrutura dos óxidos utilizados.

Os híbridos formados entre a polianilina e os óxidos de vanádio foram caracterizadas primeiramente por espectroscopia IV-TF e os resultados estão ilustrados nas Figuras 29 e 30, juntamente com os respectivos espectros dos óxidos VOx e V₂O₅ para comparação.

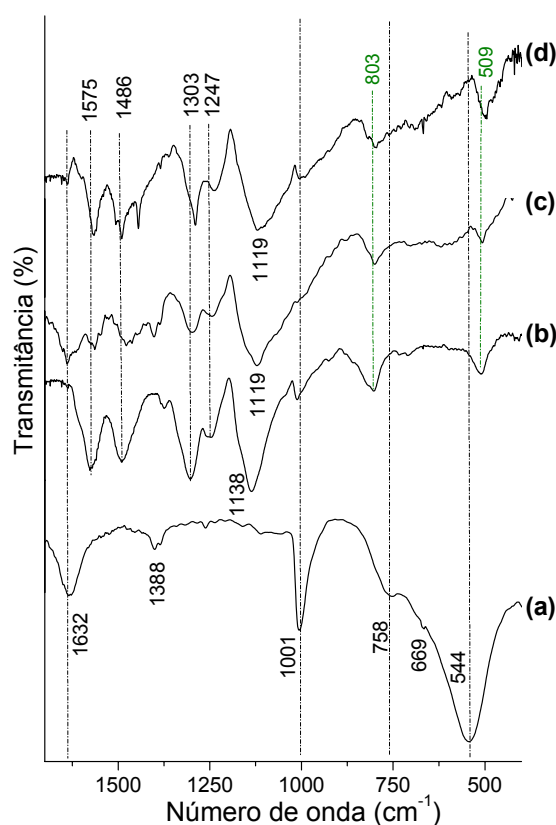


Figura 29: Espectros de IV-TF do sólido VOx (a) e dos materiais híbridos PANi/VOx 0,5:1 (b), PANi/VOx 1:1 (c) e PANi/VOx 2:1 (d).

Analisando ambos os conjuntos de espectros presentes nas Figuras 29 e 30 é possível observar, para todas as amostras, a presença de bandas características da polianilina em sua forma condutora, o sal esmeraldina (SE),

além das bandas característica de óxido de vanádio, localizadas entre 1000 e 400 cm^{-1} .

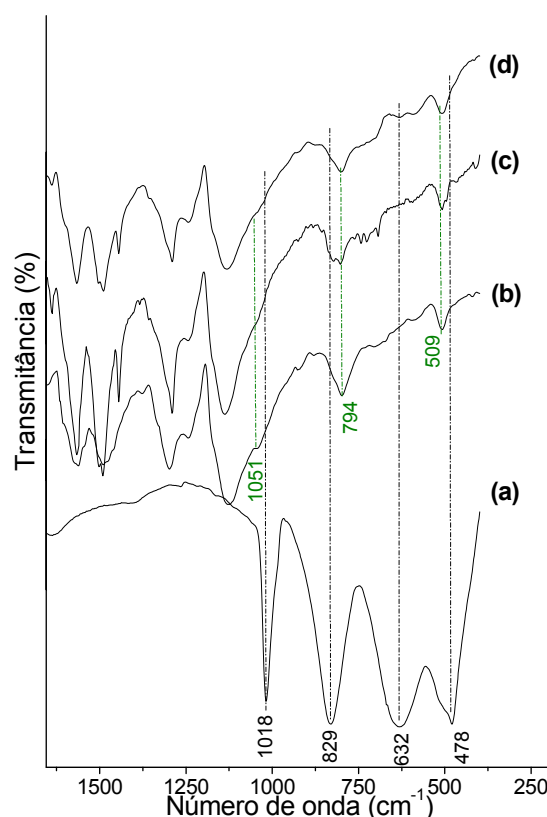


Figura 30: Espectros de IV-TF do sólido V_2O_5 (a) e dos materiais híbridos PANi/ V_2O_5 0,5:1 (b), PANi/ V_2O_5 1:1 (c) e PANi/ V_2O_5 2:1 (d).

Como relatado na introdução, a estrutura da PANi pode apresentar-se em diferentes estados de oxidação, sendo possível a identificação de cada uma destas espécies a partir da espectroscopia IV-TF. Uma longa absorção na região acima de 2000 cm^{-1} , característica nos polímeros condutores (absorção correspondente a excitação eletrônica dos portadores livres), mascara as bandas de estiramento NH na região de 3100-3500 cm^{-1} . Um estudo comparativo entre os três estados de oxidação da PANi (leucoesmeraldina, esmeraldina e pernigranilina) realizado por Quillard e colaboradores^[112], permite determinar qual o estado de oxidação em que se encontra o polímero. Comparando a intensidade das bandas na região de 1500 cm^{-1} (atribuída a modos de deformação angular do anel benzênico) e em 1600 cm^{-1} (atribuída a modos de deformação angular do anel quinônico) podemos determinar o estado de oxidação. O espectro da base leucoesmeraldina (forma completamente reduzida, onde os anéis estão

predominantemente na forma benzênica) apresenta uma banda intensa em 1500 cm^{-1} , enquanto que o espectro da base pernigranilina (forma completamente oxidada, onde os anéis encontram-se predominantemente na forma quinônica) apresenta uma banda intensa em 1600 cm^{-1} . Já o espectro da base esmeraldina apresenta as duas bandas, comprovando um estado de oxidação intermediário, conforme ilustra a Figura 31 que apresenta uma representação esquemática da polianilina, sal esmeraldina, dopada com HCl.

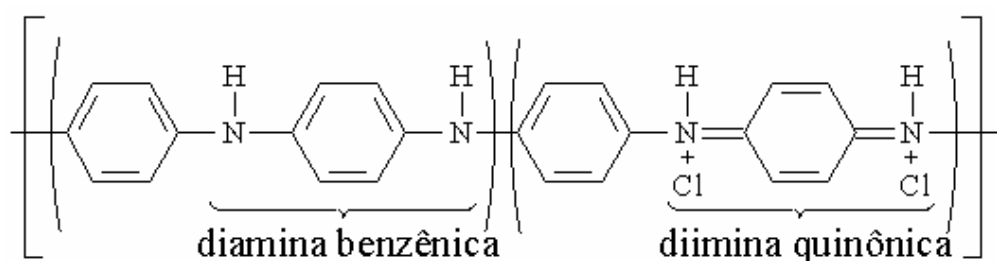


Figura 31: Estrutura da polianilina, forma sal esmeraldina, dopada com HCl.

Nos espectros dos materiais híbridos podemos notar claramente o aparecimento destas duas bandas anteriormente citadas, evidenciando assim a formação da PAni na sua forma parcialmente oxidada. E esta forma encontra-se ainda protonada como indicado pelo surgimento das bandas em aproximadamente 1232 e 1147 cm^{-1} . As principais ocorrências dos espectros IV presentes nas Figuras 29 e 30 e suas atribuições tentativa, encontram-se na Tabela 6.

Voltando à análise dos espectros de IV-TF das Figuras 29 e 30, é possível notar ainda que as posições das bandas referentes às vibrações V-O-V e V=O para todos os híbridos, PAni/VOx e PAni/V₂O₅, se deslocaram com relação às posições dos espectros dos respectivos óxidos. As bandas do espectro do VOx localizadas em 544 cm^{-1} e 758 cm^{-1} (referentes aos modos de deformação angular e estiramento anti-simétrico da vibração V-O-V, respectivamente) foram deslocadas para 509 cm^{-1} e 803 cm^{-1} , respectivamente, nos espectros dos híbridos. Enquanto que para os híbridos com V₂O₅ as bandas localizadas em 829 e 478 cm^{-1} se deslocaram para 794 e 509 cm^{-1} , respectivamente. Este fato nos leva a acreditar que uma interação entre a polianilina e os óxidos de vanádio está ocorrendo, devido à uma mudança no ambiente de coordenação do centro metálico causado pela interação dos óxidos com o polímero orgânico.^[21] Segundo

Park e colaboradores^[18], essa interação entre a polianilina e o óxido de vanádio pode se dar através de ligação hidrogênio entre os grupos N-H e O=V, conforme ilustrado na Figura 32. Esta nova ligação formada promoveria um deslocamento na posição do íon vanádio em direção ao plano basal VO_4 . Com isso, o comprimento da ligação V=O aumentaria e a interação entre os oxigênios do plano basal e o íon vanádio também, acarretando num deslocamento dos números de onda correspondentes aos modos vibracionais V-O. Outra possibilidade para justificar esses deslocamentos seria o aumento da quantidade de $\text{V}^{(\text{IV})}$, devido à redução dos óxidos durante a síntese dos materiais híbridos.

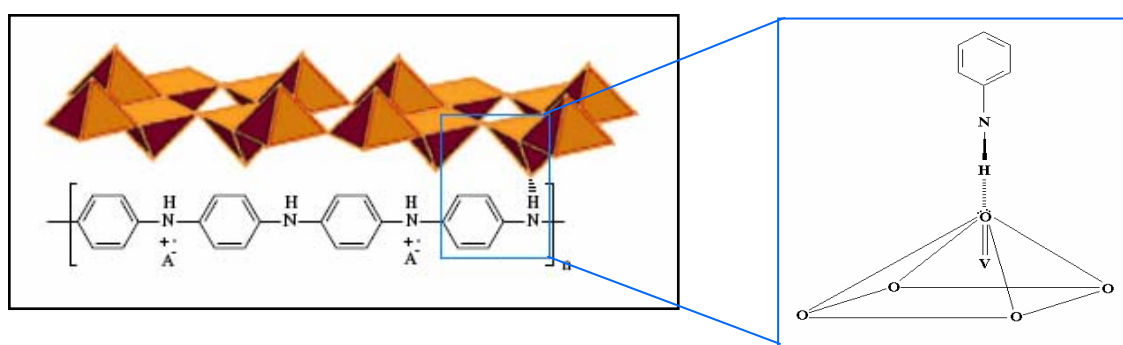


Figura 32: Esquema representativo da interação entre a PAni e o V_2O_5 .

Estudos também mostram que o deslocamento nos modos vibracionais V-O-V, em materiais híbridos está relacionada principalmente com um aumento na força de ligação V-O-V e este fato pode ser atribuído devido ao aumento do número de centros de $\text{V}^{(\text{IV})}$ nos materiais híbridos.^[18]

Assim, baseado nos espectros de IV-TF, é sugerido que os íons de vanádio adotem uma simetria diferente nos nanohíbridos em comparação aos respectivos óxidos, devido às distintas interações resultantes do íntimo contato entre o polímero condutor e os óxidos.

As bandas dos espectros IV-TF que se encontram na região de 1000 cm^{-1} a 1700 cm^{-1} são referentes aos modos vibracionais da polianilina em sua forma condutora SE. De acordo com as Figuras 29 e 30 e de posse da Tabela 6, é fácil notarmos que nas amostras dos híbridos, a banda referente aos modos vibracionais de estruturas $-\text{NH}^{\bullet+}=$ está deslocada em relação ao descrito para a PAni-SE pura (1147 cm^{-1}), localizada em 1138 cm^{-1} no espectro da amostra PAni/VOx 0,5:1 e em 1119 cm^{-1} nos espectros das amostra PAni/VOx 1:1 e

PAni/VOx 2:1. Este fato vem a reforçar a idéia de que há a ocorrência de uma interação entre o polímero e a matriz inorgânica, e esta interação é dependente da quantidade de polímero presente na amostra.

Tabela 6: Comparação entre as bandas observadas nos espectros IV-TF das amostras PAni/VOx e PAni/V₂O₅ com os dados da literatura^[96, 97, 113] descritos para a PAni-SE.

Atribuição tentativa	Número de onda (cm ⁻¹) da literatura ^[96, 97, 113]	Número de onda experimental (cm ⁻¹)		
		PAni/VOx e PAni/V ₂ O ₅ 0,5:1	PAni/VOx e PAni/V ₂ O ₅ 1:1	PAni/VOx e PAni/V ₂ O ₅ 2:1
δ do anel quinônico	1568	1575, 1567	1571, 1568	1567, 1565
δ do anel benzênico	1482	1486, 1488	1480, 1490	1486, 1489
e ⁻ π deslocalizados	1308	1303, 1299	1299, 1290	1292, 1291
Pôlarons C–N ⁺ •	1232	1247, 1242	1247, 1241	1236, 1243
Estruturas –NH ⁺ =	1147	1138, 1127	1119, 1135	1119, 1130
ν _s V–O	510	509, 507	509, 506	499, 504
ν _{as} V–O	820	803, 798	803, 801	803, 801
ν V=O	1020	1006, 1038	1006, 1036	1001, 1040

ν= estiramento (s: simétrico; as: assimétrico) e δ= deformação angular.

Os resultados das análises realizadas por espectroscopia Raman para o conjunto das amostras, tanto dos materiais híbridos PAni/VOx n:m e PAni/V₂O₅ n:m quanto dos respectivos óxidos de vanádio, são apresentados nas Figuras 33 e 34. Estas análises foram realizadas utilizando-se tanto o laser verde (λ=514 nm) quanto o laser vermelho (λ=632,8 nm) ambos com baixa potência (0,02 mw), devido à sensibilidade do polímero quando exposto à potências maiores.

Várias bandas podem ser observadas nos espectros das amostras dos materiais híbridos. Todas estas bandas foram atribuídas à PAni na sua forma condutora (SE). A Tabela 7 compara as bandas obtidas experimentalmente com valores encontrados na literatura.^[114]

Os dados da Tabela 7 mostram claramente que a polianilina encontra-se na forma sal esmeraldina, principalmente pela presença intensa da banda em

1337 cm^{-1} . Todos os seis espectros obtidos para os híbridos são muito semelhantes entre si, no que diz respeito à localização das bandas referentes aos modos vibracionais da PANi. Porém, se analisarmos detalhadamente cada espectro, podemos notar algumas diferenças entre eles. Por exemplo, se fizermos uma comparação entre os espectros dos híbridos na Figuras 33-I podemos notar que ocorre uma certa diminuição na intensidade da banda localizada em 1622 cm^{-1} a medida em que se aumenta a razão entre a polianilina e o óxido de vanádio. Uma maior quantidade de polianilina na amostra resulta em uma menor intensidade da banda em questão (1622 cm^{-1}). Este mesmo efeito pode ser observado para a banda localizada em 1337 cm^{-1} .

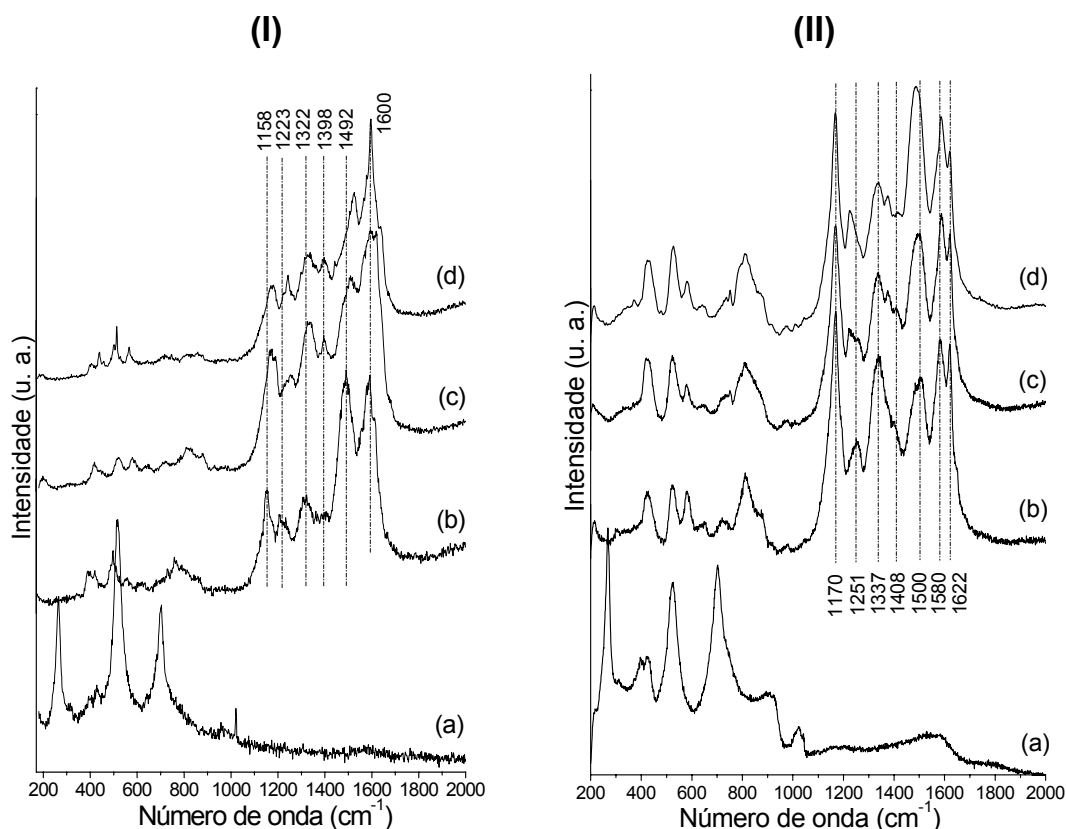


Figura 33: Espectros Raman das amostras VOx e PANi/VOx coletados com diferentes energias: (I) laser verde ($\lambda=514\text{ nm}$) e (II) laser vermelho ($\lambda=632,8\text{ nm}$) - (a) VOx, (b) PANi/VOx 0,5:1, (c) PANi/VOx 1:1 e (d) PANi/VOx 2:1.

Como esta última banda é característica do cátion radical (estiramento C-N^+ (RSQ)), ou seja, as espécies portadoras de carga do sal esmeraldina^[33, 115], isto implica em uma menor eficiência de transporte de carga no material híbrido

que possui maior quantidade de PANi. Já a banda em 1495 cm^{-1} , relativa à estiramentos C=N e CH=CH de anéis quinônicos, sofre um efeito contrário, quanto maior a quantidade de polianilina na amostra, maior se torna sua intensidade.

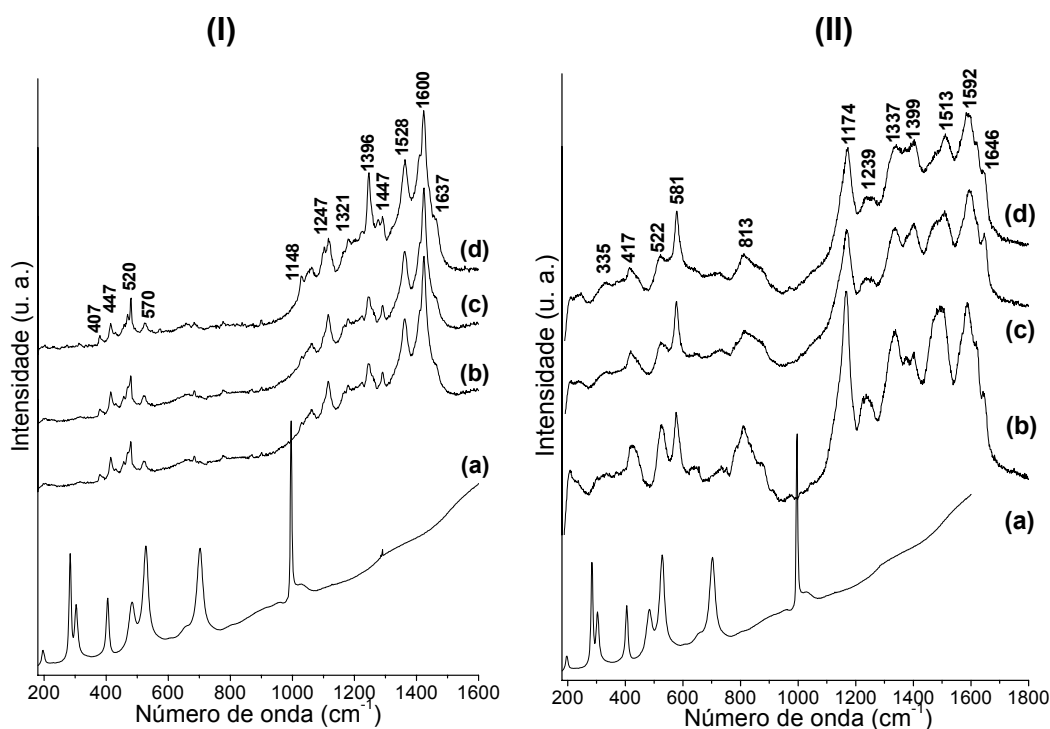


Figura 34: Espectros Raman das amostras V_2O_5 e $\text{PANi}/\text{V}_2\text{O}_5$ coletados com diferentes energias: (I) laser verde ($\lambda=514\text{ nm}$) e (II) laser vermelho ($\lambda=632,8\text{ nm}$) - (a) V_2O_5 , (b) $\text{PANi}/\text{V}_2\text{O}_5$ 0,5:1, (c) $\text{PANi}/\text{V}_2\text{O}_5$ 1:1 e (d) $\text{PANi}/\text{V}_2\text{O}_5$ 2:1.

Finalmente, comparando os espectros (I) com os espectros (II), tanto na Figura 33 quanto na Figura 34, facilmente pode-se observar que algumas bandas referentes à polianilina se tornam mais intensas nos espectros obtidos com o laser vermelho (ou seja, nos espectros (II)) do que nos obtidos utilizando-se o laser verde (espectros (I)). Isto acontece porque a polianilina, em sua forma sal esmeraldina, apresenta uma banda de absorção no visível coincidente com a energia do laser vermelho ($\lambda=632,8\text{ nm}$). Esta banda é associada à presença dos grupos polarônicos na PANi, pois é atribuída às transições envolvendo uma banda polarônica criada após a dopagem da BE. Isto faz com que modos relacionados ao grupamento funcional da polianilina responsável por esta absorção sejam intensificados no espectro Raman obtido com o laser vermelho, devido ao efeito Raman Ressonante.^[116] Desta maneira, as bandas em aproximadamente 1340 e

1253 cm^{-1} , associadas a vibrações de grupos contendo os radicais, tem sua intensidade aumentada nos espectros obtidos com o laser vermelho. Os modos relativos aos óxidos puros praticamente não são detectados nos espectros dos materiais híbridos, devido ao alto poder de espalhamento da PAni, quando comparado com os óxidos de vanádio.

Tabela 7: Comparação entre as bandas observadas nos espectros Raman das amostras PAni/VOx e PAni/V₂O₅ com os dados da literatura^[114] descritos para a PAni-SE.

Tentativas atribuições para PAni	Número de onda (cm^{-1}) da literatura ^[114]	Número de onda experimental (cm^{-1})		
		PAni/VOx e PAni/V ₂ O ₅ 0,5:1	PAni/VOx e PAni/V ₂ O ₅ 1:1	PAni/VOx e PAni/V ₂ O ₅ 2:1
ν C–C de anel (B)	1623	1622, 1646	1622, 1648	1622, 1546
ν C–C	1568	1580, 1592	1585, 1596	1586, 1592
ν C=N/CH=CH (Q)	1500	1500, 1493	1495, 1509	1491, 1513
ν C–C (Q)	1409	1408, 1399	1408, 1399	1408, 1399
ν C–N ⁺ (RSQ)	1340	1337, 1337	1337, 1337	1337, 1337
ν C–N ⁺ (RSQ)	1253	1251, 1238	1220, 1239	1225, 1239
C–H no plano (B)	1191	1170, 1169	1169, 1173	1169, 1174
δ do anel (B)	881	879, 879	880, 820	880, 879

*Os cátions radicais benzênicos, quinônicos e semi-quinônicos são denotados por B, Q e RSQ, respectivamente.

A Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) é uma poderosa técnica para estudar sistemas contendo elétrons desemparelhados.^[117] Centros de vanádio V^(V), por possuírem uma configuração [3d⁰, são silenciosos nos espectros de EPR. A redução de alguns sítios de V^(V) leva à criação de centros de V^(IV), agora [3d¹, e consequentemente paramagnético. Com relação à polianilina, dois tipos de portadores de carga são passíveis de serem criados ao longo das cadeias, por efeito de dopagem: os pôlarons, paramagnéticos, e os bipôlarons, diamagnéticos. Sendo assim, a PAni gera um sinal em RPE dependendo de sua dopagem. Se estiver na sua forma neutra ou muito dopada (a ponto de existirem somente bipôlarons em sua estrutura), é silenciosa no RPE, mas se estiver em sua situação de dopagem intermediária, o que é sempre a situação mais provável, deve gerar um sinal fino, típico de elétrons desemparelhados. A Figura 35

apresenta os espectros de RPE, obtidos à temperatura ambiente (300 K) das amostras dos materiais híbridos PAni/VOx $n:m$.

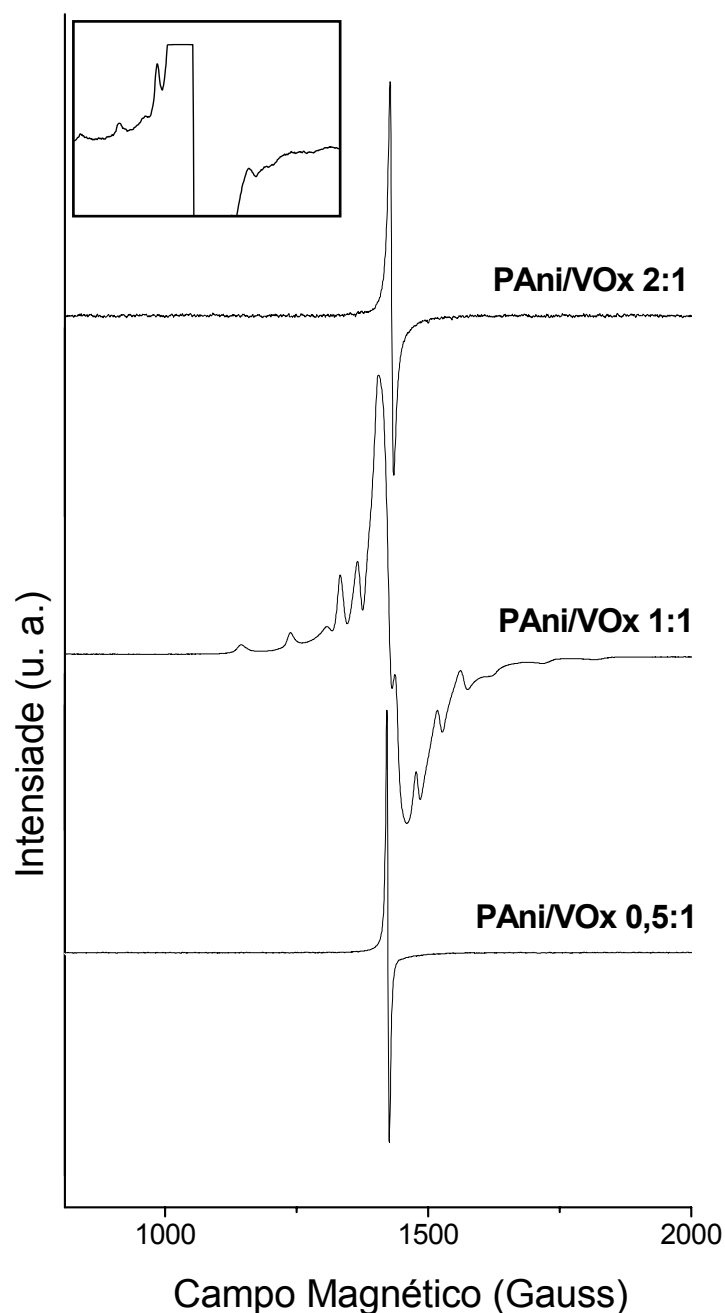


Figura 35: Espectros de RPE dos materiais híbridos PAni/VOx $n:m$ obtidos à 300 K.

Os espectros das amostras contendo o polímero apresentam um sinal característico de elétrons desemparelhados em sistemas π estendidos. Este sinal é atribuído à presença de pôlarons no material. Normalmente as estruturas polarônicas estão associadas à formação da PAni (SE). Desta maneira, Estes

resultados estão coerentes com os obtidos por espectroscopia Raman e IV-TF e confirmam a presença de PANi (SE) nestas amostras.

Como pode ser visto na Figura 35, o espectro da amostra PANi/VOx 0,5:1, à 300 K, apresenta ainda as linhas referentes aos centros de vanádio (IV), decorrentes da redução do V(V) para iniciar a polimerização da anilina. Estes sinais de V(IV) também estão presentes em todas as outras amostras de híbridos e não podem ser observados na Figura 35 devido à alta intensidade do sinal de radical nestas amostras. Quando os espectros são coletados com um aumento no ganho do espectrofotômetro, obtém-se espectros como ilustrado no detalhe da Figura 35 para a amostra PANi/VOx 2:1, onde fica claro a presença dos sinais de V(IV). O resultado apresentado no detalhe da Figura 35, para a amostra PANi/VOx 2:1 é representativo para todas as outras amostras.

Para as amostras híbridas PANi/V₂O₅ n:m, também foram obtidos espectros de RPE e os mesmos encontram-se ilustrados na Figura 36. Para este conjunto de amostras não foi possível observar as linhas referentes aos centros de vanádio (IV). Entretanto, assim como para algumas amostras híbridas PANi/VOx n:m foram coletados espectros com aumento no ganho do equipamento, originando espectros onde se pôde confirmar a presença de vanádio (IV) nestas amostras (detalhe da Figura 36), com intensidade entretanto bastante inferior. Estes resultados estão de acordo com os esperados para estas amostras.

Para averiguarmos a cristalinidade destes materiais híbridos, e se houve alteração de fase nos óxidos utilizados, foram realizadas análises de DRX de pó. Os difratogramas das amostras PANi/VOx n:m e PANi/V₂O₅ n:m são apresentados na Figura 37, juntamente com os difratogramas dos respectivos óxidos.

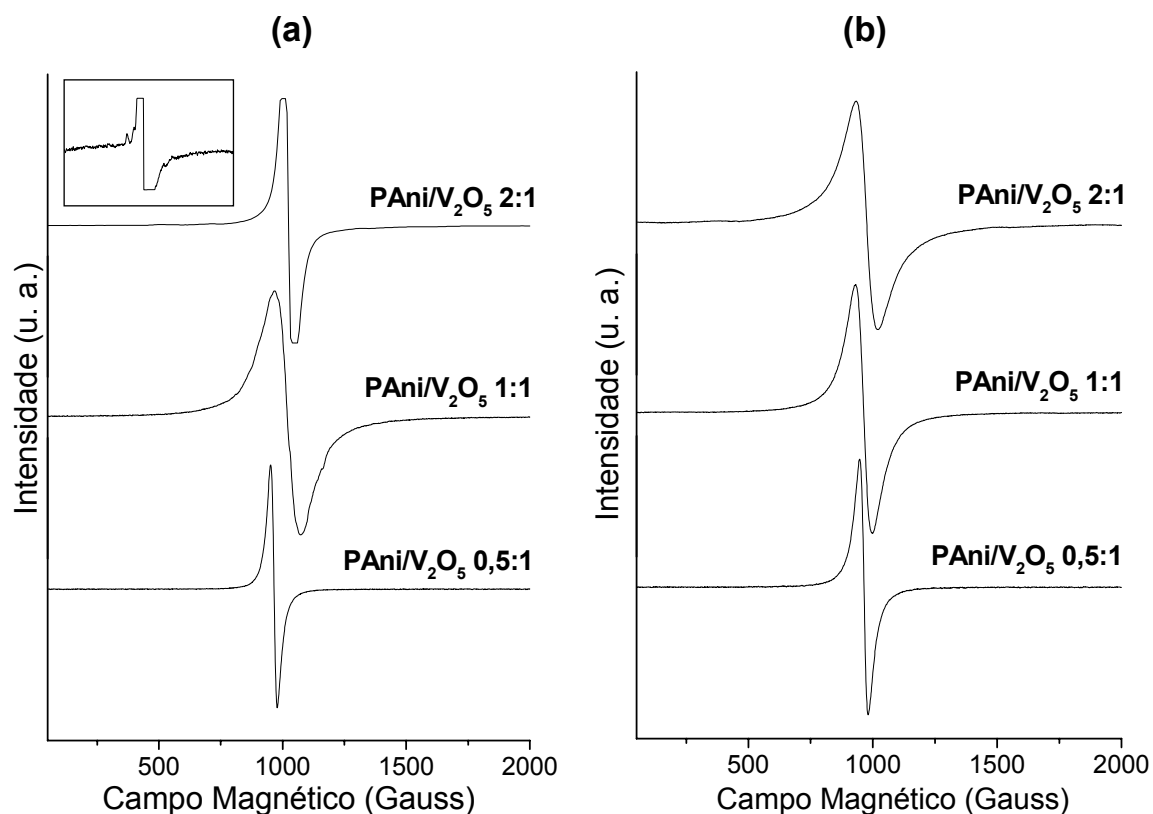


Figura 36: Espectros de RPE dos materiais híbridos PAni/V₂O₅ *n:m* obtidos à: (a) 300 e (b) 77 K.

De acordo com os difratogramas apresentados na Figura 37-(I), podemos notar que todos os picos referentes ao VOx encontram-se nas amostras de híbridos. Entretanto, o pico de intensidade 100% do VOx praticamente desapareceu, o que pode ser um indício da destruição da arquitetura lamelar quando da ocorrência dos híbridos, ou de intercalação do polímero, levando a uma grande expansão das lamelas e deslocando o pico de 100% para valores de 2θ inferiores a $1,8^\circ$ (limite de operação do equipamento). Nota-se que o pico referente à distância interlamelar se mantém em baixíssima intensidade, no difratograma da amostra PAni/VOx 2:1, indicando a remanescência de uma pequena fração da estrutura lamelar no híbrido.

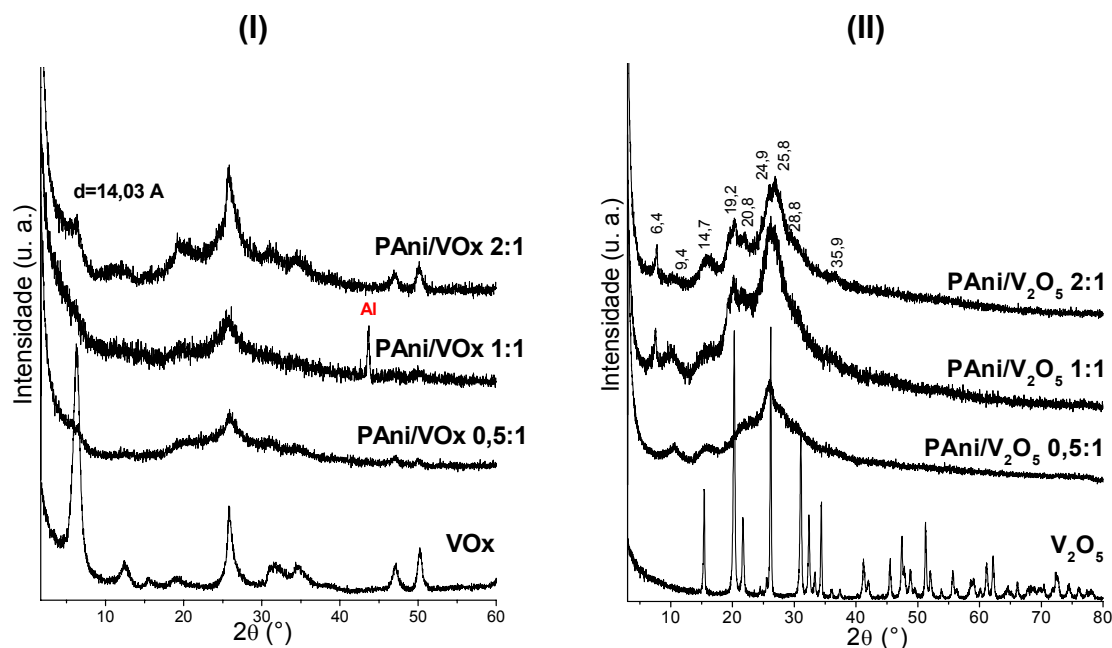


Figura 37: Difratomogramas de raios X das amostras: VOx e PANi/VOx n:m (a) e V₂O₅ e PANi/V₂O₅ n:m (b). Al=Alumínio do porta-amostra.

Na Figura 37-(II) temos os difratogramas obtidos para as amostras híbridas PANi/V₂O₅ n:m. É possível observarmos uma total modificação estrutural após a polimerização. Nota-se o deslocamento do pico de difração referente aos planos (0 0 1). Este pico inicialmente localizado em $2\theta = 20,3^{\circ}$ (4,37 Å) para o V₂O₅ se desloca para $2\theta = 9,4^{\circ}$ e $6,4^{\circ}$ nas amostras PANi/V₂O₅ n:m, o que corresponderia a valores de distância interlamelar de 9,41 Å e 13,81 Å, respectivamente.

O fato de ocorrerem deslocamentos em determinados picos de difração, como estamos propondo, na verdade nos indicam duas possibilidades: i) a ocorrência de uma reação de intercalação da PANi entre as lamelas dos respectivos óxidos; ii) a esfoliação e consecutiva mudança de morfologia das estruturas dos óxidos, levando a uma desorganização das lamelas, gerando assim novos picos de difração. Se considerarmos a primeira possibilidade, no caso do VOx, provavelmente várias cadeias poliméricas foram intercaladas, ou seja, as cadeias encontram-se enoveladas ou não-paralelas às lamelas do óxido, pois há uma grande variação na distância interlamelar (maior que 34,6 Å no caso do VOx). No caso do V₂O₅, provavelmente estaria acontecendo uma reação de intercalação parcial nas amostras híbridas PANi/V₂O₅, além da ocorrência de múltiplos estágios de intercalação, devido à presença de múltiplos picos referentes à distância interlamelar.

No caso de estar ocorrendo a segunda hipótese, certamente os grãos dos óxidos teriam que estar em uma escala de tamanho reduzido, homogeneamente dispersos pela massa polimérica. Neste caso, a reação de polimerização ocorreria juntamente com o processo de esfoliação do óxido. As imagens de MET de todas as amostras fornecem subsídios para esta hipótese.

Na Figura 38 a seguir estão ilustradas as imagens de MET da amostra PAni/VOx 0,5:1. Podemos notar a presença de várias partículas com morfologias irregulares dispersas em uma massa polimérica.

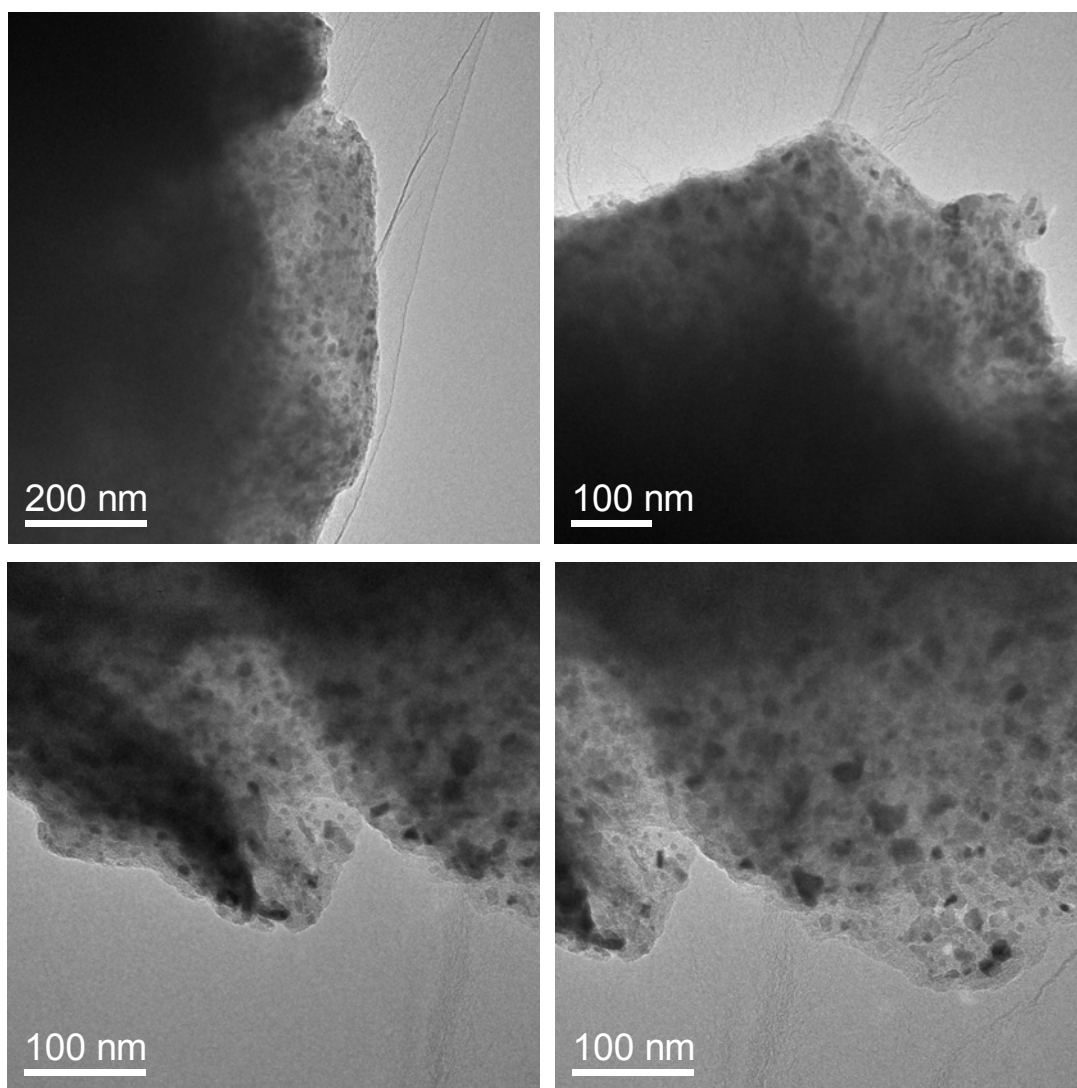


Figura 38: Imagens de MET da amostra PAni/VOx 0,5:1.

As partículas, referentes ao VOx, têm sua morfologia relacionada com reações de oxidação e polimerização que ocorrem durante a síntese dos materiais híbridos. Desta forma, as bordas das nanofolhas de VOx teriam sido

atacadas quimicamente pelo monômero levando à deformação das mesmas, acarretando em partículas com morfologia intermediária entre as nanofolhas e nanopartículas esféricas, como observado na Figura 38. Além das irregularidades nas bordas das partículas, uma densa distribuição destas partículas por toda a massa polimérica pode ser observada. Isto certamente está relacionado com as concentrações de reagentes utilizadas, pois a menor quantidade de monômero resultou em reações mais efetivas com a superfície das partículas de VOx.

As imagens de MET das amostras híbridas PAni/VOx 1:1 são apresentadas na Figura 39. Estas imagens nos permite observar a presença de algumas estruturas mais organizadas, lembrando as nanofolhas, envolvidas por uma massa amorfa. A imagem à direita mostra claramente a presença de uma partícula aparentemente esférica e uma região de mais alto contraste (indicado por uma seta), embebidas em uma massa polimérica. Estas imagens nos sugerem a existência tanto de algumas nanofolhas como partículas esféricas de VOx na amostra.

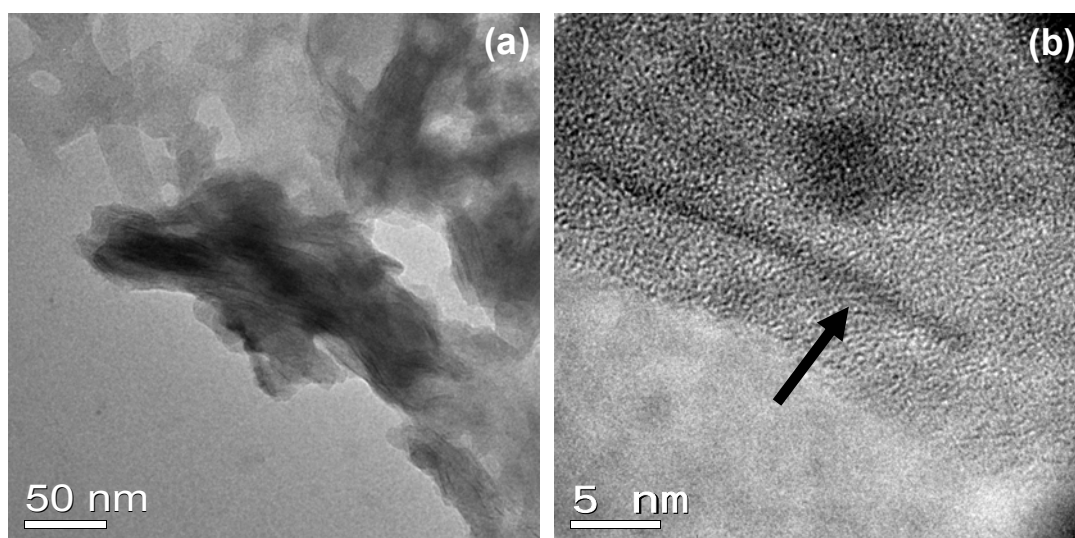


Figura 39: Imagens de MET da amostra PAni/VOx 1:1.

Na Figura 40 estão algumas imagens de MET para a amostra PAni/VOx 2:1. Trata-se de uma amostra com nanopartículas aproximadamente esféricas, provavelmente de VOx, dispersa na massa polimérica.

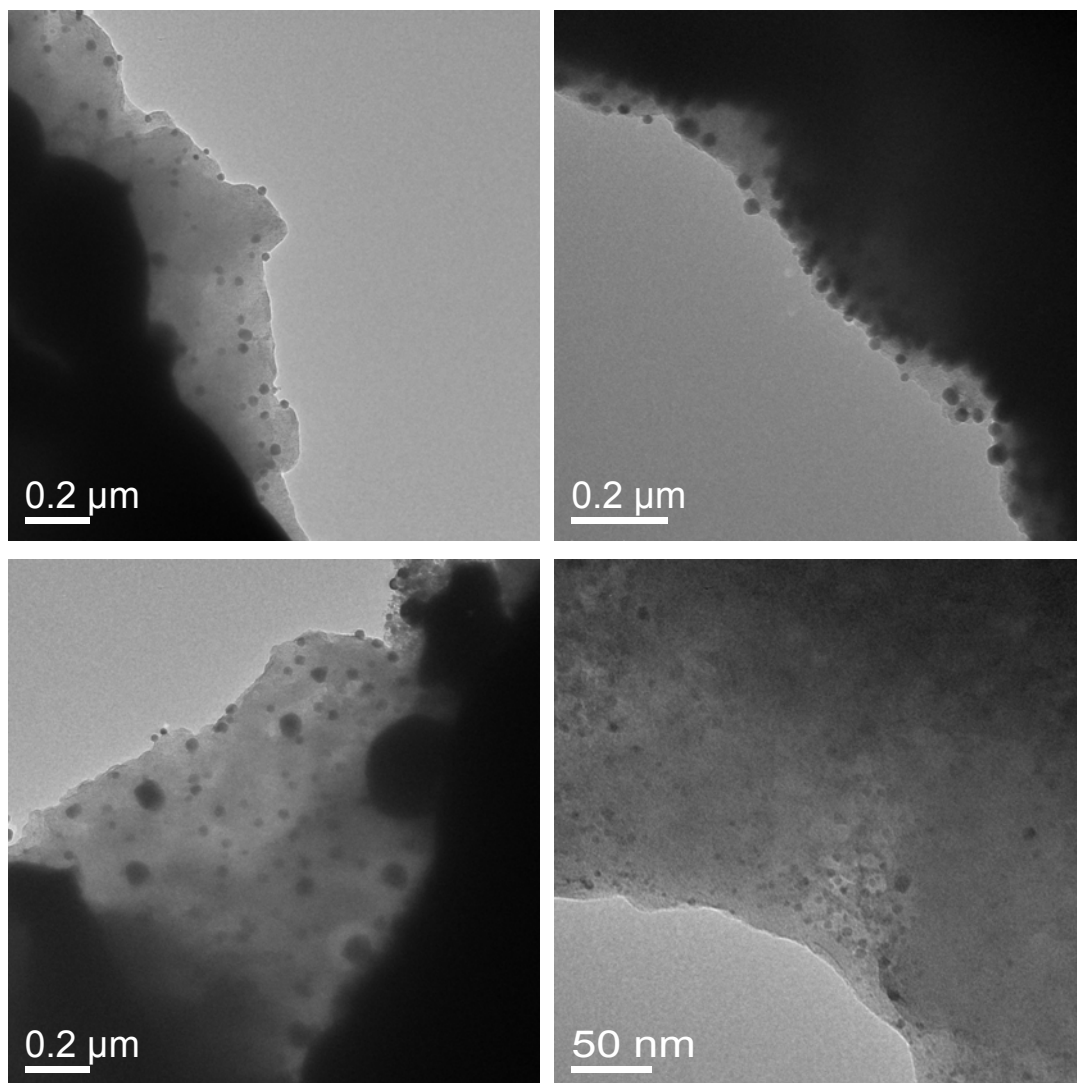


Figura 40: Imagens de MET da amostra PANi/VOx 2:1

Se compararmos as imagens de MET das amostras híbridas PANi/VOx $n:m$, podemos notar que há uma relação entre as morfologias observadas para o VOx em cada um das amostras híbridas e as diferentes quantidades de monômero utilizadas. Vale ressaltar que o VOx puro encontra-se na forma de nanofolhas, como mostrado nas imagens da Figura 22. Partindo-se então da amostra PANi/VOx 0,5:1, seguindo até a amostra PANi/VOx 2:1, pode-se observar que a medida em que aumenta-se a quantidade de anilina, a morfologia das partículas de VOx vai se definindo melhor. Nas imagens da amostra PANi/VOx 0,5:1 (Figura 38) temos estruturas com suas bordas deformadas, fato que provavelmente ocorreu devido à razão química, entre o óxido e o monômero, se dar na superfície do óxido. Desta maneira, as nanofolhas foram atacadas nas bordas, resultando nestas estruturas observadas. Quando passamos para as

imagens da amostra seguinte, PAni/VOx 1:1 (Figura 39), temos a presença das nanofolhas de VOx dispersas na massa de PAni, juntamente com algumas NPs esféricas. Estas imagens sugerem que a anilina não reagiu com todas as nanofolhas de VOx contidas na amostra, levando assim à remanescência de algumas destas nanofolhas em determinadas regiões da amostra. Finalmente, ao deparmos com as imagens da amostra PAni/VOx 2:1 (Figura 40), notamos a presença de nanopartículas de VOx esféricas. Assim, seguindo o raciocínio, quando se utilizou uma maior quantidade de anilina, uma maior quantidade de óxido reagiu com o monômero. Como a reação de polimerização ocorre na superfície do VOx, e também nas bordas das nanofolhas, as mesmas foram reduzindo até atingirem neste caso um estado de menor energia, ou seja, esferas. Deste modo, é possível propormos um modelo esquemático do que está ocorrendo neste sistema, ilustrado na Figura 41.

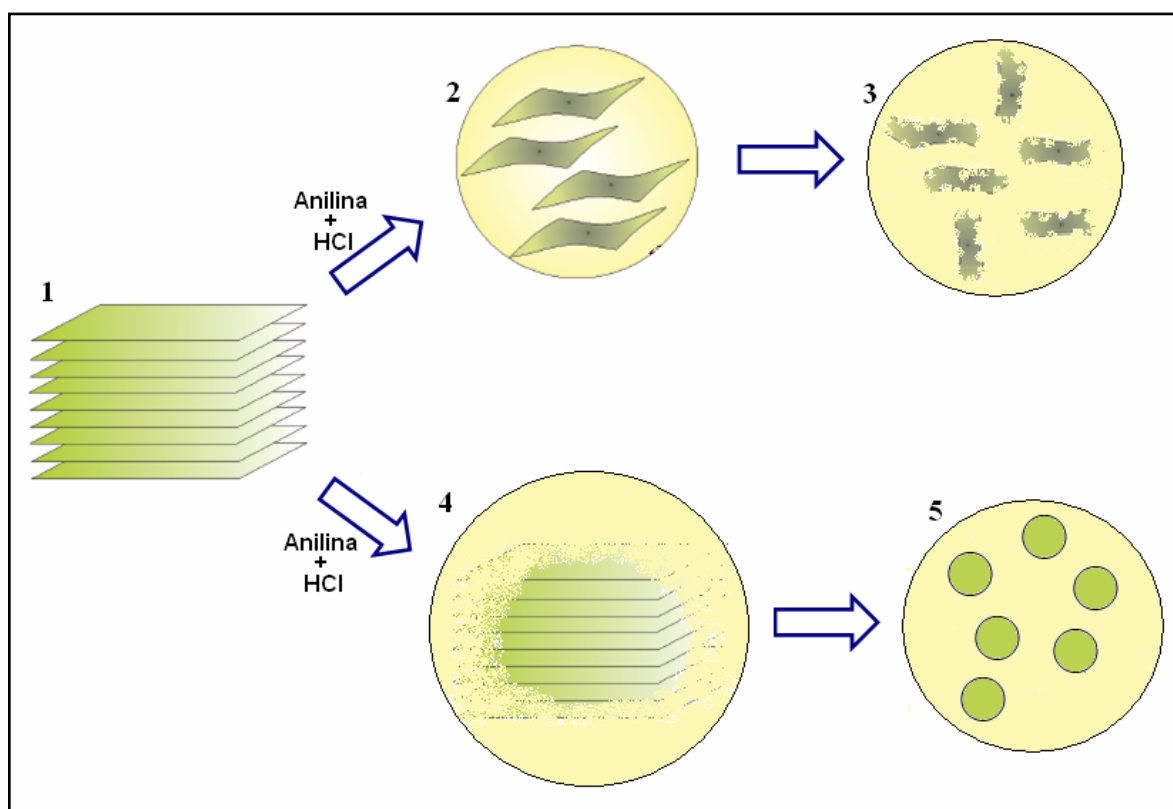


Figura 41: Modelo esquemático da transformação morfológica do VOx frente à reação com a anilina.

A figura indicada com o número 1 representa as lamelas ainda organizadas na estrutura do VOx em seu estado sólido. Ao colocarmos para reagir o VOx com

a solução ácida de anilina, duas possibilidades estão ocorrendo neste sistema, conforme mostrado pelas imagens de MET anteriormente. Na etapa 2, as nanofolhas são dispersas na massa de polianilina; ocorre uma espécie de delaminação. Em seguida, ocorre a reação de oxidação e paralelamente a polimerização da anilina na superfície das nanofolhas de VOx. Porém, estas reações ocorrem de uma maneira desordenada, levando à formação de estruturas sem uma morfologia definida, como ilustrado na etapa 3. Concomitantemente à reação descrita anteriormente, um número considerável de nanofolhas não sofrem a esfoliação, ou seja, permanecem sobrepostas umas às outras. Deste modo, a reação entre a anilina e o VOx acontece ao redor destes conjunto de nanofolhas (etapa 4). Com isso, as nanofolhas de VOx vão sendo consumidas pela reação até atingirem um estado de menor energia, nanopartículas regulares próximas de esferas, como ilustrado na etapa 5.

Imagens de MET em modo de alta resolução também foram obtidas para a amostra PAni/VOx 1:1 e algumas delas estão ilustradas na Figura 42. Através das imagens é possível notarmos a presença de nanopartículas esféricas. Estas NPs apresentam-se embebidas em uma massa polimérica. É possível observarmos também diversas famílias de planos atômicos nestas nanopartículas, o que confirma a cristalinidade das mesmas, tratando-se assim de NPs de VOx dispersas em PAni. Para comparar com os valores obtidos por DRX, identificou-se as famílias dos planos atômicos observadas nestas imagens e as mesmas são referentes aos planos (7 1 6), (1 1 11) e (1 1 1) do VOx, Figuras 42.

Na imagem presente na Figura 42-(a), temos a presença de algumas nanofolhas de VOx. O fato de coexistir as duas estruturas diferentes na mesma amostra nos sugere a ocorrência parcial da reação que encadeia a polimerização da anilina em algumas regiões da amostra, como descrito anteriormente.

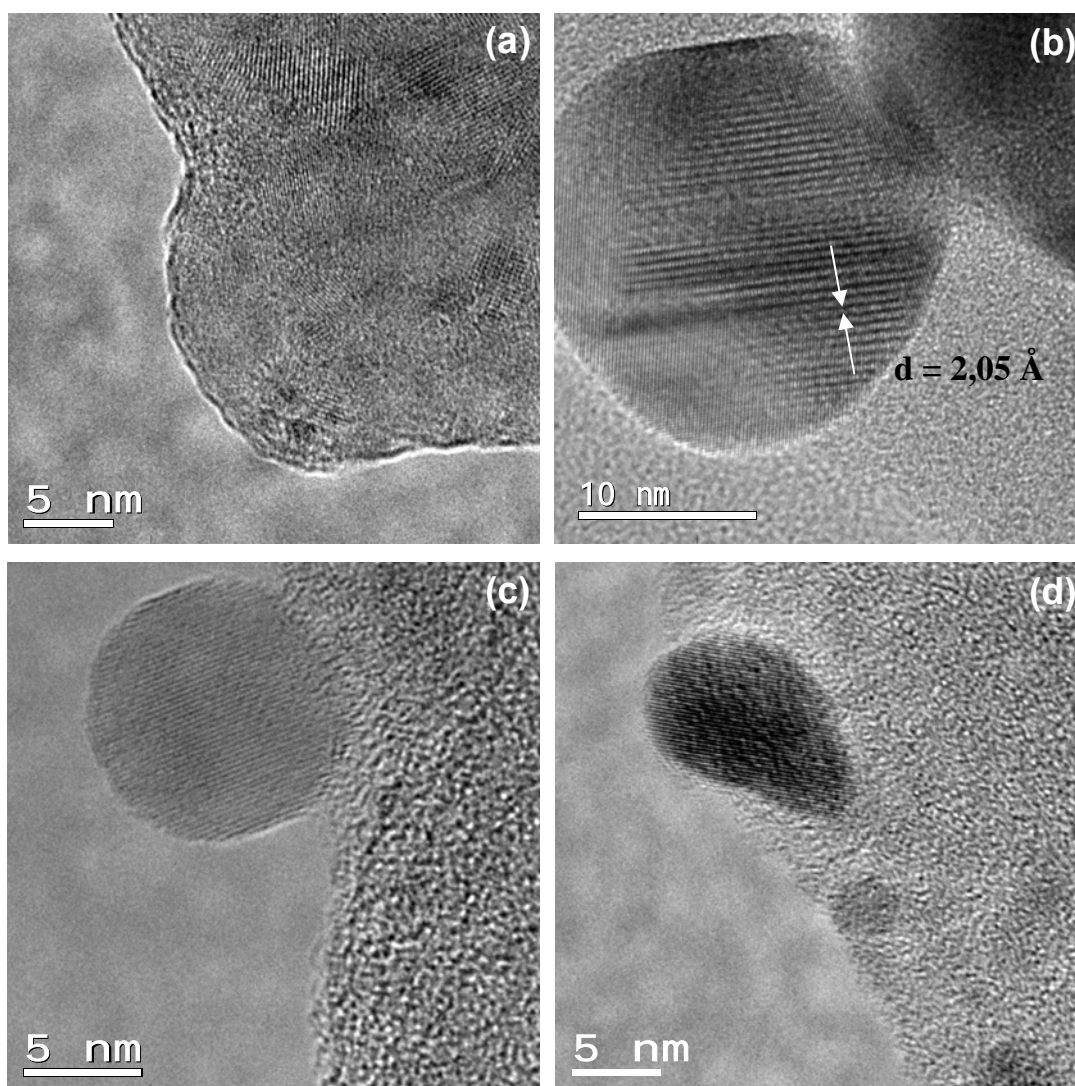


Figura 42: Imagens de HRTEM da amostra PAni/VOx 1:1.

O outro conjunto de amostras híbridas analisado por MET foi o PAni/V₂O₅ n:m. As imagens da amostra híbrida PAni/V₂O₅ 0,5:1 estão ilustradas na Figura 43. Temos uma massa polimérica com uma alta concentração de partículas dispersas na mesma. Estas partículas se apresentam na forma de esferas com dimensões em escala nanométrica indicando que não há mudança morfológica no V₂O₅ quando da formação dos híbridos.

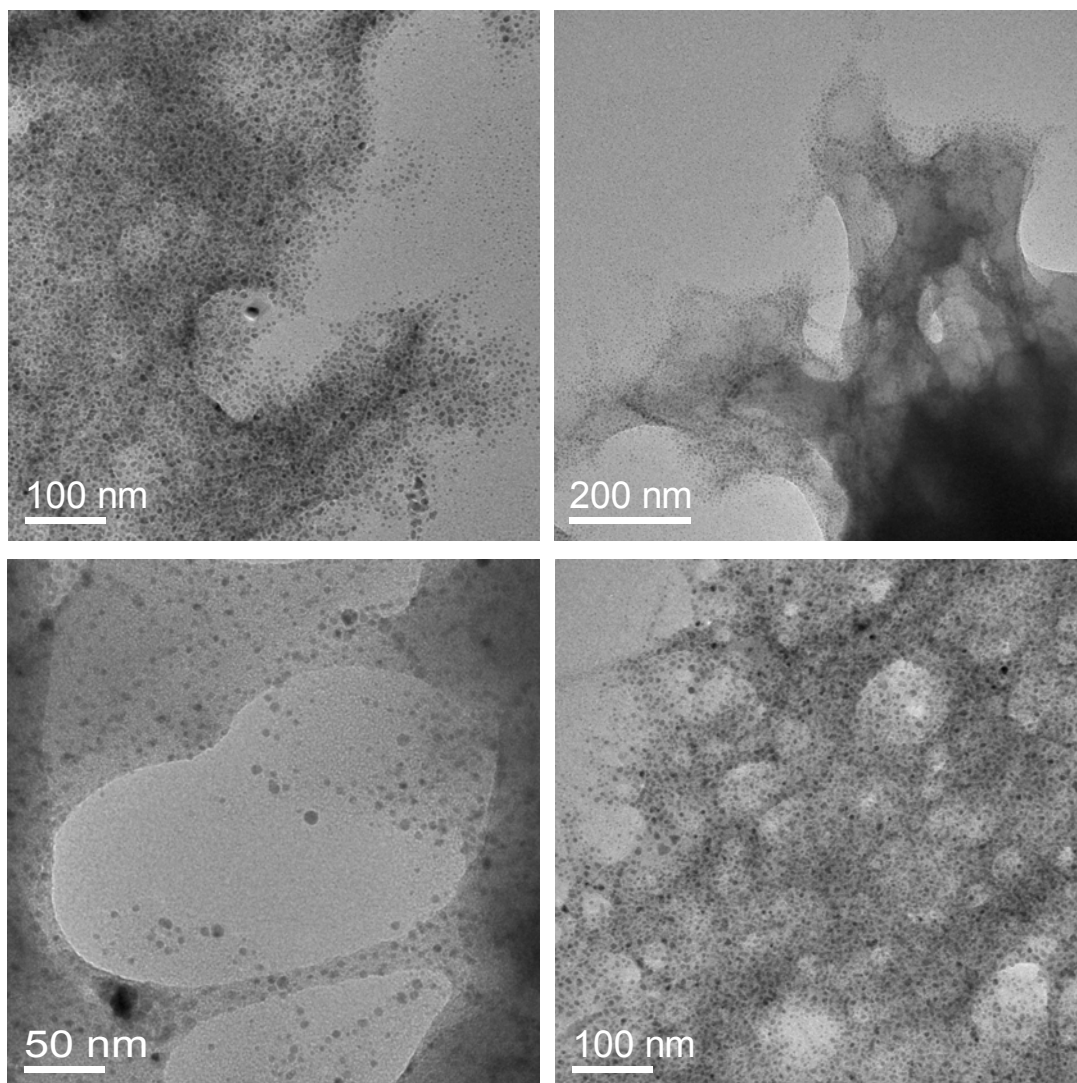


Figura 43: Imagens de MET da amostra PAni/V₂O₅ 0,5:1.

As imagens da Figura 44-(a) e (b) são referentes à amostra PAni/V₂O₅ 1:1 e também nos permite observar um grande número de NPs dispersas em uma massa polimérica. Podemos notar que as nanopartículas estão homogeneamente distribuídas por toda à amostra, com tamanhos variando de 5 a 12 nanômetros.

Foram obtidas ainda imagens de campo escuro desta amostra, PAni/V₂O₅ 1:1. Na Figura 44-(c) está ilustrada uma imagem de campo claro, com a mesma região coletada em campo escuro presente na Figura 44-(d).

Na imagem em campo claro, Figura 44-(c), temos a presença de diversas NPs de V₂O₅ imersas em uma massa polimérica (PAni), que aparece com maior contraste bem no centro da imagem. Na imagem de campo escuro observamos a alta intensidade do brilho nas NPs, indicando sua alta cristalinidade, e a baixa intensidade do contraste da massa central, caracterizando o caráter pouco

cristalino da PANi. Então, os pontos claros se tratam de óxido de vanádio, enquanto a imagem referente à massa de PANi apresenta um contraste acinzentado, pois mesmo não sendo cristalina, consegue difratar um pouco do feixe de elétrons. A imagem presente na Figura 44-(d) não deixa margem de dúvidas que as nanopartículas de maior contraste presentes nesta amostra se tratam do óxido de vanádio cristalino, enquanto que a massa de menor contraste corresponde à polianilina.

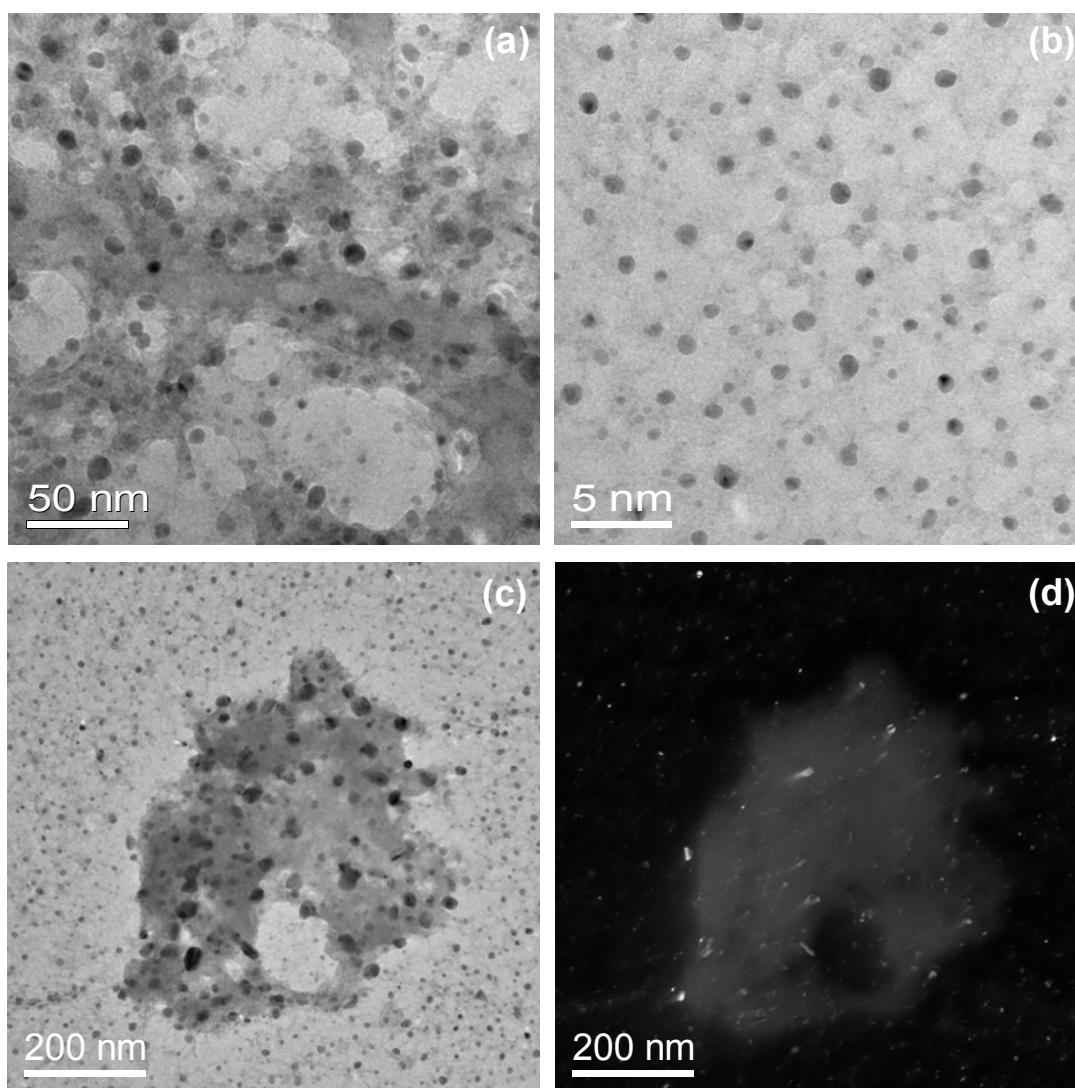


Figura 44: Imagens de MET da amostra PANi/V₂O₅ 1:1: (a), (b) e (c) em campo claro e (d) em campo escuro.

Finalmente temos a última razão molar estudada neste trabalho para o conjunto de híbridos formados entre a PANi e o V₂O₅. Na Figura 45 estão ilustradas as imagens da amostra PANi/V₂O₅ 2:1. Podemos notar claramente

nestas imagens a presença de poucas NPs dispersas na massa polimérica, em decorrência da alta razão PAni/V₂O₅ utilizada.

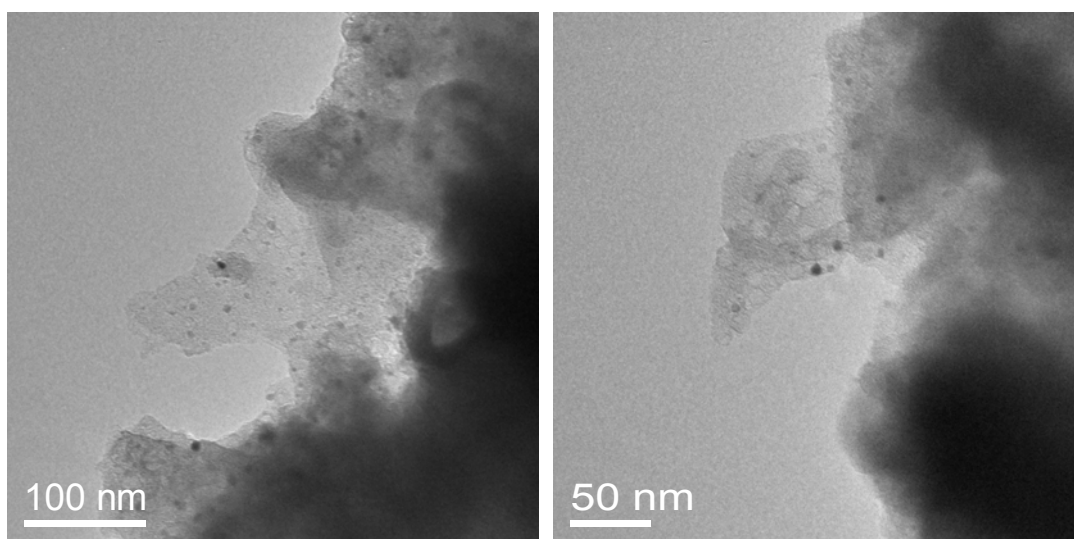


Figura 45: Imagens de MET da amostra PAni/V₂O₅ 2:1.

Todas as imagens de MET apresentadas referentes aos híbridos PAni/V₂O₅ n:m nos mostram claramente que não ocorreu nenhuma esfoliação, ou modificação morfológica do óxido quando da preparação dos híbridos, como no caso do VOx. As imagens indicam, ainda, que as partículas do óxido se encontram homogeneamente dispersas pelo polímero.

A amostra PAni/V₂O₅ 1:1 também foi analisada por HRTEM e as imagens encontram-se ilustradas na Figura 46. Podemos notar a presença de várias NPs de V₂O₅ embebidas na massa polimérica, e algumas famílias de planos atômicos presentes em cada uma das nanopartículas, o que nos possibilita confirmar a alta cristalinidade destas nanopartículas. Na imagem da Figura 46-(a) pôde-se identificar a família dos planos (4 0 1) através da distância média entre estes planos, $d=2,43$ Å enquanto que na imagem da Figura 46-(b), além dos planos (4 0 1), também foram identificados os planos (2 1 1) com $d=2,56$ Å. Na imagem da Figura 46-(d), temos identificados os planos (3 1 3) referente a $d=1,11$ Å.

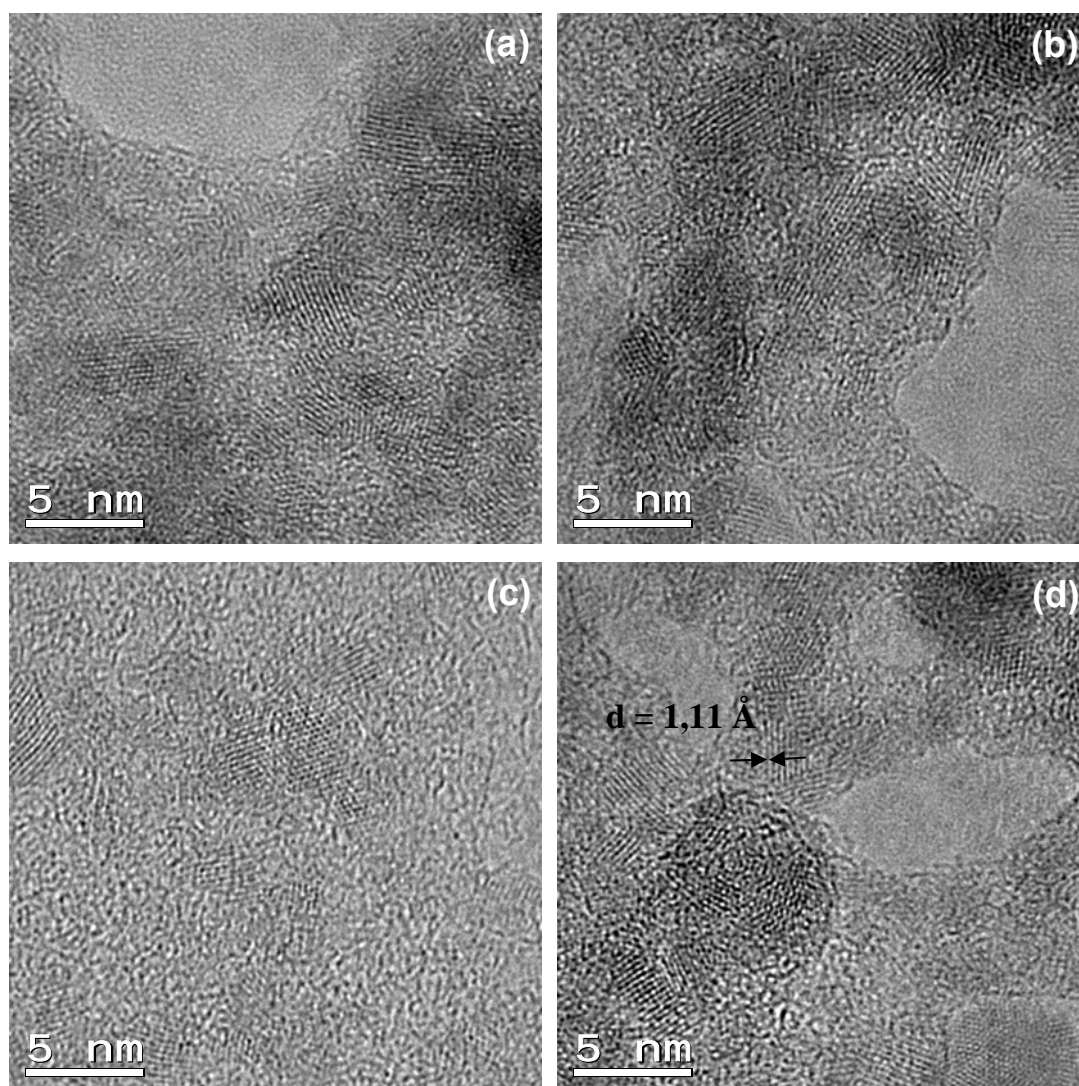


Figura 46: Imagens de HRTEM da amostra PAni/V₂O₅ 1:1.

Assim, para este segundo conjunto de amostras híbridas também é possível propormos esquematicamente o que está ocorrendo após a adição de V₂O₅ sobre a solução ácida de anilina, representado na Figura 47.

Indicado pelo número 1 temos a morfologia inicial do V₂O₅, como observado nas imagens de MET. Trata-se de aglomerados de partículas unidas umas às outras. Estas partículas apresentam tamanho em escala nanométrica e possuem um formato esférico. Ao entrarem em contato com a solução ácida de anilina, as mesmas dão início à reação de oxidação da anilina e conseqüente polimerização, formando as cadeias de polianilina e dispersando as NPs na massa polimérica formada (etapa 2).

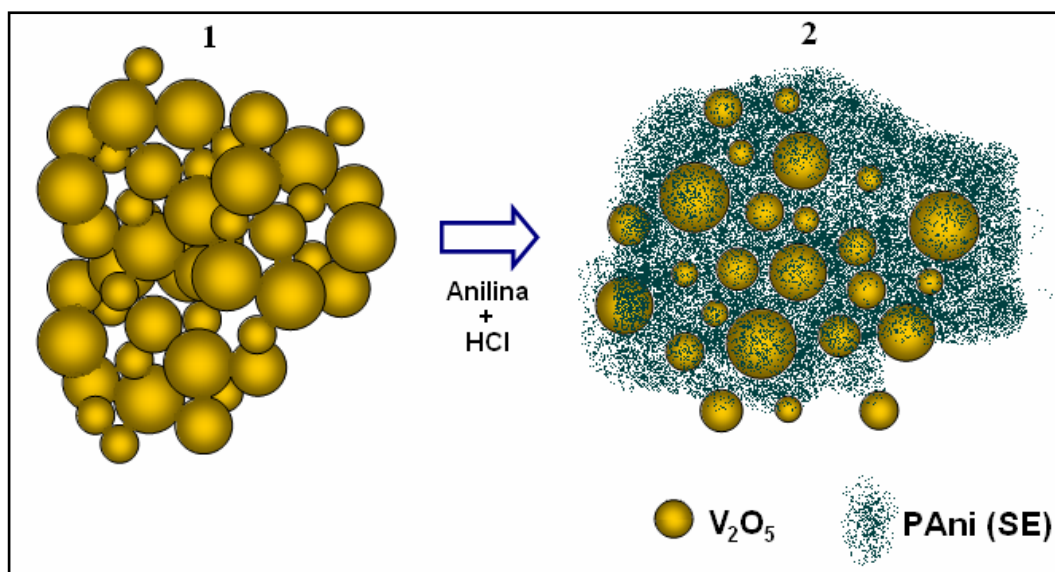


Figura 47: Representação esquemática da transformação morfológica do V_2O_5 frente à reação com a anilina.

A maioria esmagadora dos trabalhos da literatura que envolve materiais híbridos formados entre óxidos de vanádio e polímeros condutores, trata de estudar as propriedades eletroquímicas destes materiais. Isto porque o grande interesse nestes híbridos reside no fato de serem bons acumuladores de íons Li^+ , e podem ser utilizados para a confecção de baterias recarregáveis com desempenho superior ao dos óxidos puros. Isto ocorre devido ao fato de a presença dos polímeros condutores nos materiais híbridos fornecer um caminho condutor alternativo para unir as estruturas isoladas dos óxidos (NPs e nanofolhas no caso deste trabalho), tornando-as eletroquimicamente ativas.

Pensando então em possíveis aplicações para os nanohíbridos obtidos neste trabalho, estudos do comportamento eletroquímico destes materiais estão sendo realizados através de medidas de voltametria cíclica. Este estudo vem sendo esbarrado na qualidade dos filmes obtidos, que ainda não foi suficientemente adequada para conseguirmos boas respostas eletroquímicas. Várias tentativas foram sucedidas variando a maneira pela qual o preparo dos filmes é conduzido. Entretanto, ainda não conseguimos descobrir as melhores condições para obtermos respostas nestas medidas. Mesmo assim, na Figura 48 apresentamos alguns dos voltamogramas preliminares obtidos para os híbridos PAni/VOx $n:m$, onde os filmes foram preparados a partir de dispersões das amostras em DMF, e as velocidades de varredura foram de 50 e 200 $mV.s^{-1}$.

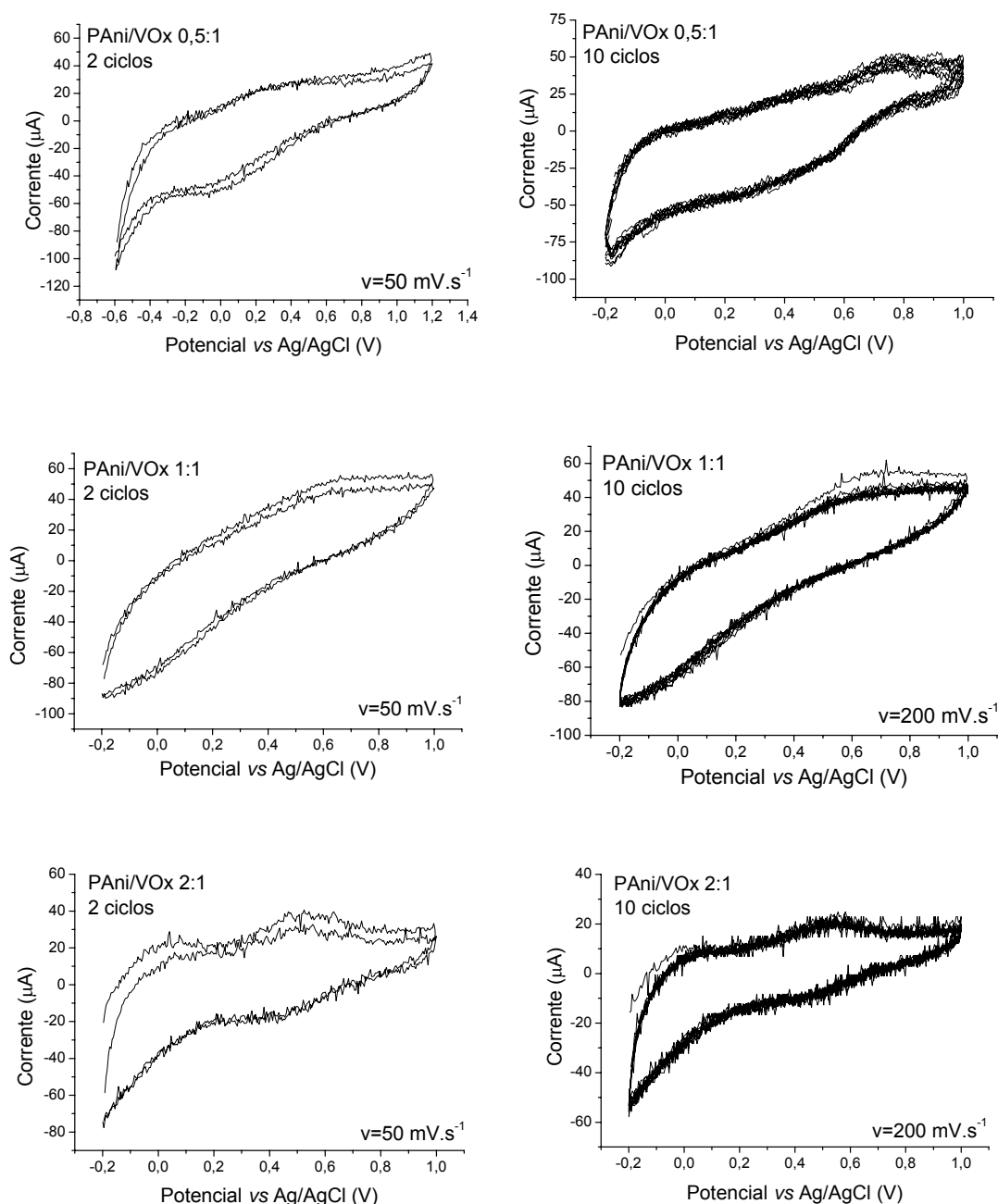


Figura 48: Voltamogramas das amostras híbridas PAni/VOx $n:m$.

Os voltamogramas contidos na Figura 48 são referentes aos diferentes materiais híbridos PAni/VOx. Podemos notar que o comportamento de todas as amostras foi similar, levando à obtenção de voltamogramas apresentando dois pares redox cada um, atribuídos a PAni presente nas amostras. Durante o processo de oxidação aparecem 2 picos em 0,1 e 0,6 V (vs Ag/AgCl) aproximadamente, e no processo inverso de redução temos os picos em 0,0 e 0,6V (vs Ag/AgCl). Esses dois picos nos voltamogramas dos híbridos correspondem a uma mudança no estado de nitrogênio imina e amina no filme.

Quando o filme é submetido a potenciais mais catódicos ($-0,2$ V vs Ag/AgCl), praticamente todo nitrogênio encontra-se na forma amina. Quando o potencial aumenta, a concentração dos nitrogênios imina aumenta, atingindo a concentração de aproximadamente 50 %, entre 0,1 e 0,6 V vs Ag/AgCl e praticamente 100 % à potenciais superiores a 0,6 V vs Ag/AgCl. No processo de redução, quando temos o potencial no sentido catódico, o processo inverso acontece de maneira reversível.

Este mesmo comportamento foi observado para duas das três amostras híbridas formadas entre a PANi e o V_2O_5 (PANi/ V_2O_5 1:1 e PANi/ V_2O_5 2:1), como mostra a Figura 49.

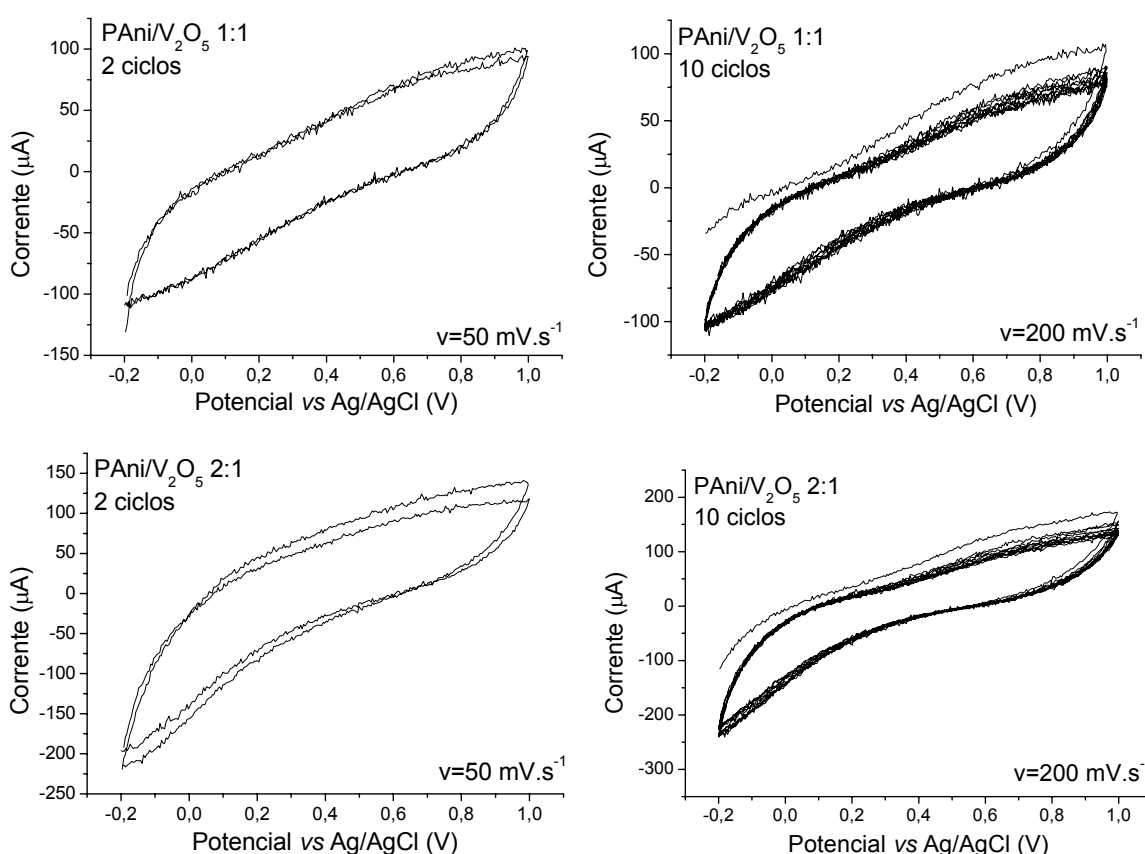


Figura 49: Voltamogramas das amostras híbridas PANi/ V_2O_5 $n:m$.

É interessante que os voltamogramas ilustrados nas Figuras 48 e 49 não apresentam os sinais característicos dos óxidos, o que pode indicar que a quantidade de PANi presente nos híbridos é muito alta, ou então este resultado se deve somente à má qualidade dos filmes. Vale ressaltar que estes resultados são preliminares e que ainda serão realizadas estas mesmas medidas com outras

amostras bem como serão preparadas amostras contendo menores proporções de PANi. Estudos mais detalhados sobre estes sistemas encontram-se em andamento, bem como a realização de medidas de condutividade para os dois conjuntos de amostras híbridas obtidos neste trabalho. Nossos métodos de preparação das amostras, incluindo a polimerização da PANi diretamente sobre filmes de VOx ou V₂O₅ estão em fase de estudos, visando especialmente o preparo de filmes de qualidade para um estudo mais aprofundado de sua capacidade de intercalação de íons lítio.

Como considerações finais, é importante ressaltar que o óxido de vanádio formado neste trabalho foi obtido de uma forma totalmente distinta daquelas já relatadas para a obtenção de óxidos de vanádio (IV) ou de valência mista, que são convencionalmente obtidos em meios redutores, a partir de oxoalcóxidos de vanádio (V) comerciais (tais como o [VO(OPri)₃]), algumas vezes em temperaturas acima de 450 °C.^[51] Nesse trabalho, utilizamos o precursor [V₂(OPr)₈], cujo metal já se encontra no estado de oxidação (IV), não sendo necessário o emprego de condições redutoras para a obtenção de óxidos nesse estado de oxidação (ou com valência mista). A metodologia e a natureza do precursor aqui empregado foram decisivas nos resultados, e deixa claro que a estrutura do óxido formado não corresponde a nenhuma das tradicionalmente obtidas pelas vias convencionais. As propriedades dos híbridos PANi/óxido de vanádio descritos aqui, portanto, certamente serão diferenciadas daquelas conhecidas para híbridos PANi/V₂O₅ tradicionais.

5. CONCLUSÕES

Através do processo sol-gel, utilizando-se como novo precursor para óxidos de vanádio o $[V_2(OR)_8]$, foi possível obtermos dois diferentes óxidos: VOx à 55 °C, temperatura utilizada no processo sol-gel e V_2O_5 após tratamento térmico do VOx a 400 °C.

O primeiro óxido VOx, de acordo com os resultados obtidos através de diferentes técnicas de caracterização, possui estrutura lamelar e centros de vanádio de valência mista (IV/V). A ocorrência de uma estrutura lamelar era esperada, pois normalmente ocorre para óxidos de vanádio. As imagens de microscopia eletrônica de transmissão deste óxido nos revelaram a natureza das lamelas, que se apresentam como estruturas planas (como uma espécie de folha), cujos tamanhos se encontram na ordem de alguns nanômetros, podendo ser tratadas como nanofolhas. A estrutura lamelar do VOx é facilmente esfoliada, e as nanofolhas são facilmente dispersas em solução devido ao seu tamanho reduzido.

Os resultados preliminares nos levam a crer que o óxido chamado de VOx se trata do $V_{10}O_{24} \cdot nH_2O$. Novos estudos serão realizados visando a completa caracterização deste material, principalmente no que diz respeito à elucidação de sua estrutura cristalina.

O segundo óxido, obtido a partir do tratamento térmico do VOx a 400 °C, foi o V_2O_5 . Este óxido encontra-se na forma de NPs altamente cristalinas conforme observado nas imagens de microscopia eletrônica e através dos resultados de difração de raios X.

Ambos os óxidos foram depositados na forma de filmes finos sobre substratos condutores, e apresentaram alta capacidade de intercalação de íons lítio, o que os torna candidatos em potencial para aplicação como cátodo em baterias. O VOx, além de uma alta capacidade de intercalação de Li^+ , apresentou grande resistência e durabilidade a vários ciclos de intercalação/desintercalação.

Com a rota sintética proposta, foi possível obtermos nanohíbridos a partir da mistura formada entre os óxidos de vanádio, VOx e V_2O_5 , e a polianilina, resultando em nanocompósitos do tipo polianilina/óxido de vanádio. Estes novos materiais híbridos podem ser chamados de nanocompósitos por apresentarem uma das fases em escala de tamanho nanométrica. Esta informação pôde ser

comprovada através das imagens de microscopia eletrônica. Vale ressaltar que nesta rota não se utilizou agente oxidante na etapa de polimerização do monômero (anilina) e a polianilina se encontra, em todas as amostras, na sua forma condutora, ou seja, o sal esmeraldina.

Os resultados através de voltametria cíclica conseguidos até o presente momento nos revelaram que os materiais híbridos apresentam potencial de aplicação como cátodos em baterias de íon lítio. Contudo, o método de deposição de filmes destes materiais ainda precisa ser otimizado.

6. ETAPAS FUTURAS

Como propostas de continuidade do presente trabalho, podemos listar as seguintes atividades:

- i) término das caracterizações das amostras híbridas PAni/VOx $n:m$ e PAni/V₂O₅ $n:m$ por: HRTEM, TGA/DSC, UV-Vis;
- ii) caracterização de todas as amostras por XPS, XANES e EXAFS, visando estudar a relação V^{IV}/V^V, bem como as interações entre as fases;
- iii) preparo de novos híbridos PAni/VOx a partir da mistura do monômero (anilina) ao precursor molecular [V₂(OPrⁱ)₈], antes da etapa de hidrólise no processo sol-gel.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ALPER, J., NELSON, G. L., Polymeric materials chemistry for the future, **American Chemical Society**, Washington, 1989.
- [2] HAGE Jr., E., Compósitos e blendas poliméricas, **ed. Instituto Latino-Americano de Tecnologia**, IBM Brasil, Campinas, 1989.
- [3] SAEGUSA, T., Organic-inorganic polymers hybrids, **Pure and Applied Chemistry**, v. 67, n. 12, p. 1965-1970, 1995.
- [4] JUDEINSTEIN, P., SANCHEZ, C., Hybrid organic-inorganic materials: A land of multi-disciplinarity, **Journal of Material Chemistry**, v. 6, p. 511, 1996.
- [5] MATHEWS, F. L., RAWLINGS, R. D., Composites materials: engineering and science, **Chapman & Hall**, London, p. 1, 1994.
- [6] AGARWAL, B. D., BROUTMAN, L. J., Analysis and performance of fiber composite, **John & Sons Inc.**, New York, p. 1, 1994.
- [7] SCHMIDT, H., New type of non-crystalline solids between inorganic and organic materials, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 73, p. 681-691, 1985.
- [8] SANCHEZ, C., RIBOT, F., Desing of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry, **New Journal of Chememistry**, v. 18, n. 10, p. 1007-1047, 1994.
- [9] NOVAK, B. M., DAVIES, C., Inverse organic inorganic composite-materials 2 - free-radical routes into nonshrinking sol-gel composites, **Macromolecules**, v. 24, v. 19, p. 5481-5483, 1991.
- [10] ELLSWORTH, M. W., NOVAK, B. M., Inverse organic-inorganic composite-materials 3 – high glass content nonshrinking sol-gel composites via poly(silicic acid-esters), **Chemistry of Materials**, v. 5, n. 6, p. 839-844, 1993.

-
- [11] WEN, J., WILKES, G. L., Organic/inorganic hybrid network materials by sol-gel approach, **Chemistry of Materials**, v. 8, n. 8, p. 1667-1681, 1996.
- [12] LI, Z., HAN, W., KOZODAEV, D., BROKKEN-ZIJP, J. C. M., DE WITH, G., THÜNE, P. C., Surface properties of poly(dimethylsiloxane)-based inorganic/organic hybrid materials, **Polymer**, v. 47, n. 4, p. 1150-1158, 2006.
- [13] MAMMERI, F., ROZES, L., LE BOURHIS, E., SANCHEZ, C., Elaboration and mechanical characterization of nanocomposites thin films: Part II. Correlation between structure and mechanical properties of SiO₂-PMMA hybrid materials, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, n. 3, p. 267, 2006.
- [14] ENGLEBIENNE, P., HOONACKER, A. V., Gold-conductive polymer nanoparticles: A hybrid material with enhanced photonic reactivity to environmental stimuli, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 292, n. 2, p. 445, 2005.
- [15] MORIKAWA, A., IYOKU, Y., KAKIMOTO, M-A, IMAI, Y., Preparation of the new polyimide silica hybrid materials via the sol-gel process, **Journal of Materials Chemistry**, v. 2, n. 7, p. 679-690, 1992.
- [16] LIRA-CANTU, M., GOMEZ-ROMERO, P., Synthesis and Characterization of Intercalate Phases in the Organic-Inorganic Polyaniline/V₂O₅ System, **Journal of Solid State Chemistry**, v. 147, n. 2, p. 601-608, 1999.
- [17] KANG, S-G, KIM, K. M., PARK, N-M, RYU, K. S., CHANG, S-H, Factors affecting the electrochemical performance of organic/V₂O₅ hybrid cathode materials, **Journal of Power Sources**, v. 133, n. 2, p. 263, 2004.
- [18] PARK, N-M, RYU, K. S., PARK, Y. J., KANG, M. G., KIM, D-K, KANG, S-G, KIM, K. M., CHANG, S-H, Synthesis and electrochemical properties of V₂O₅ intercalated with binary polymers, **Journal of Power Sources**, v. 103, n. 2, p. 273, 2002.

-
- [19] SOMANI, P. R., MARIMUTHU, R., MANDALE, A. B., Synthesis, characterization and charge transport mechanism in conducting polyaniline/ V_2O_5 composites, **Polymer**, v. 42, n. 7, p. 2991-3001, 2001.
- [20] LIRA-CANTU, M., GOMEZ-ROMERO, P., The polyaniline- V_2O_5 system: improvement as insertion electrode in lithium batteries, **International Journal of Inorganic Materials**, v. 1, n. 1, p. 111-116, 1999.
- [21] VARELA, H., HUGUENIN, F., MALTA, M., TORRESI, R. M., Materiais para cátodos de baterias secundárias de lítio, **Química Nova**, v. 25, n. 2, p. 287-299, 2002.
- [22] KIM, M-R, CHOI, Y-I, PARK, S-W, LEE, J-W, LEE J-K, Writing-erasing properties and characterizations of hybrid materials based on disperse red by sol-gel process, **Dyes and Pigments**, v. 70, n. 3, p. 171, 2006.
- [23] WOJTACH, K., CHOLEWA-KOWALSKA, K., ŁĄCZKA, M., OLEJNICZAK, Z., Coloured organic-inorganic coatings on glass, **Optical Materials**, v. 27, n. 9, p. 1495, 2005.
- [24] CASTRO, E. G., ZARBIN A. J. G., OLIVEIRA, H. P., GALEMBECK, A., Novel flexible, freestanding and transparent organic/inorganic hybrid materials formed between polyaniline and polyphosphate gel, **Synthetic Metals**, v. 146, n. 1, p. 57, 2004.
- [25] AGAG, T., TSUCHIYA, H., TAKEICHI, T., Novel organic-inorganic hybrids prepared from polybenzoxazine and titania using sol-gel process, **Polymer**, v. 45, n. 23, p. 7903, 2004.
- [26] KANATZIDIS, M.G., Conductive Polymer, **Chemical and Engineering News**, v. 3, p. 36, 1990.

-
- [27] SHIRAKAWA, H., IKEDA, S. Infrared spectra of (poly)acetylene, **Polymer Journal**, v. 2, p. 578, 1971.
- [28] SHIRAKAWA, H., IKEDA, S., Cyclotrimerization of acetylene by tris(acetylacetonato)titanium(III)-diethylaluminum chloride, **Journal of Polymer Science**, v. 12, p. 929, 1974.
- [29] SHIRAKAWA, H., LOUIS, E. J., MACDIARMID, A. G., CHIANG, C. K., HEEGER, A. J., Synthesis of electrically conducting organic polymers – halogen derivatives of polyacetylene, $(CH)_x$, **Journal of the Chemical Society-Chemical Communications**, v 16, p. 578-580, 1977.
- [30] PRON, A.; RONNOU, P., Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors, **Progress in Polymers Science**, v. 27, p. 135-190, 2002.
- [31] ZARBIN, A. J. G., DE PAOLI, M-A., ALVES, O. L.. Nanocomposites glass/conductive polymers, **Synthetic Metals**, v. 99, p. 227-235, 1999.
- [32] SCHNITZLER, D. C., “Síntese, caracterização e propriedades de híbridos orgânicos/inorgânicos formados entre a polianilina e nanopartículas de diferentes óxidos de titânio obtidos pelo método sol-gel”, **Dissertação de Mestrado**, DQ-UFPR, 2003.
- [33] ZARBIN, A. J. Z., “Novos Nanocompósitos Obtidos pelas Interações de Compostos Organometálicos e Polímeros condutores com Vidros Porosos”, **Tese de Doutorado**, IQ-Unicamp, 1997.
- [34] BREDAS, J. L., STREET, G. B.. Polarons, bipolarons and solitons in conductive polymers, **Accounts of Chemical Research**, v. 18, n. 10, p. 309-315, 1985.

-
- [35] ZOPPI, R. A., DE PAOLI, M., Aplicações tecnológicas de polímeros intrinsecamente condutores: perspectivas atuais, **Química Nova**, v.16, n. 6, p. 560-569, 1993.
- [36] SAUNDERS, B. R., FLEMING, R. J., MURRAY, K. S., Recent advances in the physical and spectroscopic properties of polypyrrolefilms, particularly those containing transition-metal complexes as counteranions, **Chemistry of Materials**, v. 7, n. 6, p. 1082-1094, 1995.
- [37] SHIRAKAWA, H., LOUIS, E. J., MACDIARMID, A. G., CHIANG, C. K., HEEGER, A. J., Synthesis of electrically conducting organic polymers – halogen derivatives of polyacetylene, $(CH)_x$, **Journal of the Chemical Society-Chemical Communications**, v 16, p. 578-580, 1977.
- [38] GENIES, E. M., BOYLE, A., LAPKOWSKI, M., TSINTAVIS, C., Polyaniline – A historical survey, **Synthetic Metals**, v. 36, n. 2, p. 139-182, 1990.
- [39] MATTOSO, L. H. C., Polianilinas: Síntese, estrutura e propriedades, **Química Nova**, v. 19, n. 4, p. 388-399, 1996.
- [40] MAIA, D. J., “Intercalação de Polianilina em Compostos Lamelares e suas propriedades eletro- e fotoeletroquímicas”, **Tese de Doutorado**, Unicamp, 1998.
- [41] GREEN, A. G., WOODHEAD, A. E., Aniline black and allied compounds, **Journal of Chemical Society**, Transactions, v. 97, p. 2388, 1910.
- [42] RODRIGUES, M. A., DE PAOLI, M-A., Electrochemical properties of chemically prepared poly(aniline), **Synthetic Metals**, v. 41-43, p. 2957-2962, 1991.
- [43] HUANG, W. S., HUNPHREY, B. D., MACDIARMID, A. J., Polyaniline, a novel conducting polymer – morphology and chemistry of its oxidation and

reduction in aqueous-electrolytes, **Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I**, v. 82, p. 2385, 1986.

- [44] HUANG, W. S, MACDIARMID, A. J., EPSTEIN, A. J., Polyaniline – nonoxidative doping of the emeraldine base form to the metallic regime, **Journal of the Chemical Communications**, v. 23, p. 1784-1786, 1987.
- [45] SARICIFTCI, N. S., BARTONECK, M., KUZMANY, H. Analysis of various doping mechanisms in polyaniline by optical, FTIR and Raman spectroscopy. **Synthetic Metals**, v. 29, p. E193-E202, 1989.
- [46] GOSPODINOVA, N., TERLEMEZYAN, L., Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: polyaniline, **Progress in Polymers science**, v. 23, p. 1443-1484, 1998.
- [47] STEJSKAL, J., GILBERT, R. G., Polyaniline: preparation of a conducting polymer, **Pure and Applied Chemistry**, v. 74, p. 857-867, 2002.
- [48] MAIA, D., DE PAOLI, M-A., ALVES, O. L., ZARBIN, A. J. G., NEVES, S., Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras, **Química Nova**, v. 23, p. 204-215, 2000.
- [49] ENGERT, C., UMAPATHY S., KIEFER, W., HAMAGUCHI, H., Dynamic structure of charge carrier in polyaniline by near-infrared excited resonance Raman spectroscopy, **Chemical Physics Letters**, v. 218, p. 87-92, 1994.
- [50] MACDIARMID, A. G., EPSTEIN, A. J., Secondary doping in polyaniline, **Synthetic Metals**, v. 69, p. 85-92, 1995.
- [51] CAO, Y., HEEGER, A. J., Magnetic susceptibility of polyaniline in solution in non-polar organic solvents and in polyblends in poly(methyl methacrylate), **Synthetic Metals**, v. 52, p. 193-200, 1992.

-
- [52] XIE, H-Q., MA, Y-M., GUO, J-S., Secondary doping phenomena of two conductive polyaniline composites. **Synthetic Metals**, v. 123, p. 47-52, 2001.
- [53] PYUN, J., MATYJASZEWSKI, K., Synthesis of nanocomposites organic/inorganic hybrids materials using controlled "living" radical, **Chemistry of Materials**, v.13, p. 3436-3448, 2001.
- [54] KAHOL, P. K., KUMAR, K. K. S., GEETHA, S., TRIVEDI, D. C., Effect of dopants on electron localization length in polyaniline, **Synthetic Metals**, v. 139, p. 191-200, 2003.
- [55] MOHILNER, D. M., ADAMS, R. N., ARGERSINGER, W. J. Jr., Investigation of kinetics and mechanism of anodic oxidation of aniline in aqueous sulfuric acid solution at a platinum electrode, **Journal of American Chemical Society**, v. 84, p. 3618, 1962.
- [56] BREITENBACH, M., HECKNER, K.-H., electrochemical studies on formation and properties of polyaniline films on platinum and carbon electrodes, **Journal of Electrochemical Society**, v. 43, p. 267, 1973.
- [57] HAND, R. L., NELSON, R. F., Anodic decomposition pathways of ortho-substituted and meta-substituted anilines, **Journal of Electrochemical Society**, v. 125, p. 1059, 1978.
- [58] GENIÈS, E. M., TSINTAVIS, C., Redox mechanism and electrochemical behaviour of polyaniline deposits, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 195, p. 109, 1985.
- [59] GENIÈS, E. M., BOYLE, A., LAPKOWSKI, M., TSINTAVIS., Polyaniline: a historical survey, **Synthetic Metals**, v. 36, p. 139-182, 1990.
- [60] WEI, Y., JANG, G-W., CHAN, C-C, HSUEH, K. F., HARIHARAN, R., PATEL, S. A., WHITECAR, C. K., Polymerization of aniline and alkyl ring-substituted

anilines in the presence of aromatic additives, **Journal of Physical Chemistry**, v.94, p. 7716-7721, 1990.

- [61] SCHNITZLER, D. C., MERUVIA, M. S., HÜMMELGEN, I. A., ZARBIN, A. J. G., Preparation and characterization of novel hybrid materials formed from (Ti,Sn)O₂ nanoparticles and polyaniline, **Chemistry of Materials**, v. 15, p. 4658-4665, 2003.
- [62] OLIVEIRA, M. M., ZANCHET. UGARTE, D., ZARBIN, A.J.G., Synthesis and characterization of silver nanoparticles/polyaniline nanocomposites, **Progress in Colloid and Polymer Science**, v. 128, p. 126-130, 2004.
- [63] SCHOISWOHL, J., SURNEV, S., NETZER, F. P., KRESSE, G., Vanadium oxide nanostructures: from zero- to three-dimensional, **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 18, p. R1–R14, 2006.
- [64] SURNEV, S., RAMSEY, M. G., NETZER, F. P., Vanadium oxide surface studies, **Progress in Surface Science**, v. 73, n. 4-8, p. 117-165, 2003.
- [65] BENMOUSSA, M., OUTZOURHIT, A., BENNOUNA, A., AMIZIANE, L. E., Electrochromism in sputtered V₂O₅ thin films: structural and optical studies, **Thin Solid Films**, v. 405, n. 1-2, p. 11-16, 2002.
- [66] RAMANA, C. V., SMITH, R. J., HUSSAIN, O. M., JULIEN, C. M., Growth and surface characterization of V₂O₅ thin films made by pulsed-laser deposition, **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 22, n. 6, p. 2453-2458, 2004.
- [67] LIVAGE, J., BETEILLE, F., ROUX, C., CHATRY, M., DAVIDSON, P., Sol-gel synthesis of oxide materials, **Acta Materials**, v. 46, n. 3, p. 743-750, 1998.
- [68] LIVAGE, J., Vanadium pentoxide gels, **Chemistry of materials**, v. 3, p. 578-593, 1991.

-
- [69] PELLETIER, O., DAVIDSON, P., BOURGAUX, C., COULON, C., REGNAULT, S., LIVAGE, J., A detailed of the study of the synthesis of aqueous vanadium pentoxide nematics gels, **Langmuir**, v. 16, p. 5295-5303, 2000.
- [70] WECKHUYSEN, B. M., KELLER, D. E., Chemistry, spectroscopy and the role of supported vanadium oxides in heterogeneous catalysis, **Catalysis Today**, v. 78, n. 1-4, p. 25-46, 2003.
- [71] CECCATO, R., CARTURAN, G., DECKER, F., ARTUSO, F., Sol-gel synthesis of vanadate-based thin films as counter electrodes in electrochromic devices, **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 26, n. 1-3, p. 1071-1074, 2003.
- [72] WANG, Z., CHEN, J., HU, X., Electrochromic properties of aqueous sol-gel derived vanadium oxide films with different thickness, **Thin Solid Films**, v. 375, p. 238-241, 2000.
- [73] PARK, H-K., CHOI, J-H, $\text{Cu}_x\text{Fe}_y\text{V}_2\text{O}_5$ xerogel cathodes for lithium secondary batteries, **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 405-409, 2004.
- [74] BRAITHWAITE, J. S., CATLOW, C. R. A., GALE, J. D., HARDING, J. H., Lithium intercalation into vanadium pentoxide: a theoretical study, **Chemistry of Materials**, v. 11, p. 1990, 1999.
- [75] STALLWORTH, P. E., JOHNSON, F. S., GREENBAUM, S. G., PASSERINI, S., FLOWERS, J., SMYRL, W. E FONTANELLA, J. J., Magnetic resonance studies of chemically intercalated $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($x=1.16$ and 1.48), **Solid State Ionics**, v. 146, p. 43–54, 2002.
- [76] POSUDIEVSKY, O. YU., KURYS, YA. I., POKHODENKO, V. D., 12-Phosphormolibdic acid doped polyaniline– V_2O_5 composite, **Synthetic Metals**, v. 144, n. 2, p. 107, 2004.

-
- [77] ZAMPRONIO, E. C., GREGGIO, D. N., OLIVEIRA, H. P., Preparation, characterization and properties of PVC/V₂O₅ hybrid organic–inorganic material, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 332, n. 1-3, p. 249, 2003.
- [78] GUERRA, E. M., BRUNELLO, C. A., GRAEFF, C. F. O., OLIVEIRA, H. P. Synthesis, characterization, and conductivity studies of poly-o-methoxyaniline intercalated into V₂O₅ xerogel, **Journal of Solid State Chemistry**, v. 168, n. 1, p. 134, 2002.
- [79] PATZKE, G. R., KRUMEICH, F., NESPER, R., Oxidic nanotubes and nanorods - Anisotropic modules for a future nanotechnology, **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 41, n. 14, p. 2446-2461, 2002
- [80] SAKAMOTO, J. S., DUNN, B., Vanadium oxide-carbon nanotube composite electrodes for use in secondary lithium batteries, **Journal of Electrochemical Society**, v. 149, n. 1, p. A26-A30, 2002.
- [81] KRASOVEC, O. U., OREL, B., SURCA, A., BUKOVEC, N., REISFELD, R., Structural and spectroelectrochemical investigations of tetragonal CeVO₄ and Ce/V-oxide sol-gel derived ion-storage films, **Solid State Ionics**, v. 118, p. 195-214, 1999.
- [82] VEITH, M., Molecular precursors for (nano) materials – a one step strategy, **Journal of Chemical Society, Dalton Transactions**, p. 2405-2412, 2002.
- [83] MENEZES, W. G., CAMARGO, P. H. C., OLIVEIRA, M. M., EVANS, D. J., SOARES, J. F., ZARBIN, A. J. G., Sol–gel processing of a bimetallic alkoxide precursor confined in a porous glass matrix: A route to novel glass/metal oxide nanocomposites, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 299, p. 291–296, 2006.
- [84] HENCH, L.L., WEST, J.K., The sol-gel process, **Chemical Reviews**, v. 90, n. 1, p. 33-72, 1990.

-
- [85] LIVAGE, J., HENRY, M., SANCHES, C., Sol-gel chemistry of transition-metal oxides, **Progress in Solid State Chemistry**, v. 18, n. 4, p. 259-341, 1988.
- [86] YOLDAS, B. E., Hydrolysis of titanium alkoxide and effects of hydrolytic polycondensation parameters, **Journal of Materials Science**, v. 21, p. 1087-1092, 1986.
- [87] BRINKER, C. J., SCHERER G. W., Sol-gel science. The physics and chemistry of sol-gel processing, **Academic Press**, San Diego, California, 1990.
- [88] LIVAGE, J., GANGULLI, D., Sol-gel electrochromic coatings and devices: a review, **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 68, p. 365-381, 2001.
- [89] DEMETS, G. J. F., TOMA, H. E., Strong electric fields promote oriented intercalative polymerization of pyrrole inside the lamellar matrices of vanadium pentoxide, **Electrochemistry Communications**, v. 5, n. 1, p. 73-77, 2003.
- [90] KEMPE, R., SPANNERBERG, A., Crystal structure of tris(isopropoxi)bis(μ -isopropoxydivanadium, $C_{12}H_{28}O_4V$), **Journal of Kristallography – New Crystal Structures**, v. 212, p. 485, 1997.
- [91] NUNES, G. G., Alcóxidos polinucleares heterometálicos de vanádio, ferro e titânio: síntese, caracterização e aplicações, Curitiba, 2004, **Tese de Doutorado** (Química), Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.
- [92] LIVAGE, J., Optical and electrical properties of vanadium oxide films synthesized from alkoxides, **Coordination Chemistry Reviews**, v. 192, p. 391-403, 1999.
- [93] JCPDS-251006, International Centre for Diffraction Data, 2001.

-
- [94] JPCDS-890612, International Centre for Diffraction Data, 2001.
- [95] PARKIN, P. V., MANNING, D. T., Vanadium(IV) oxide thin films on glass and silicon from the atmospheric pressure chemical vapour deposition reaction of VOCl_3 and water, **Polyhedron**, v. 23, p. 3087-3095, 2004.
- [96] FRECH, R., ZHANG, X., Vibrational spectroscopic study of lithium vanadium pentoxides, **Electrochimica Acta**, v. 42, p. 475-482, 1997.
- [97] ABELLO, L., HUSSON, E., REPELIN, Y., LUCAZEAU, G., Vibrational spectra and valence force-field of crystalline V_2O_5 , **Spectrochimica Acta Part A - Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 39, p. 641-651, 1983.
- [98] IVANOVA, T., HARIZANOVA, A., Electrochromic investigation of sol-gel derived thin films of TiO_2 - V_2O_5 , **Materials Research Bulletin**, v. 40, p. 411-419, 2005.
- [99] BURCHAM, L. J., DEO, G., GAO, X., WACHS, I. E., In situ IR, Raman, and UV-Vis DRS spectroscopy of supported vanadium oxide catalysts during methanol oxidation, **Topics in Catalysis**, v. 11, p. 85-100, 2000.
- [100] LIU, J., ZHAO, Z., XU, C., DUAN, A., ZHU, L., WANG, X., The structures of VOx/MOx and alkali- VOx/MOx catalysts and their catalytic performances for soot combustion, **Catalysis Today**, v. 118, n. 3-4, p. 315-322, 2006.
- [101] RESINI, C., MONTANARI, T., BUSCA, G., JEHNG, J-M., WACHS, I. E., Comparison of alcohol and alkane oxidative dehydrogenation reactions over supported vanadium oxide catalysts: in situ infrared, Raman and UV-vis spectroscopic studies of surface alkoxide intermediates and of their surface chemistry, **Catalysis Today**, v. 99, p. 105-114, 2005.
- [102] CHARY, K. V. R., KUMAR, C. P., NARESH, D., BHASKAR, T., SAKATA, Y., Characterization and reactivity of Al_2O_3 - ZrO_2 supported vanadium oxide

catalysts, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 243 p. 149–157, 2006.

- [103] HARDCASTLE, D. F., WACHS, E. I., Determination of vanadium-oxygen bond distances and bond orders by Raman spectroscopy, **Journal of Physical Chemistry**, v. 95, p. 5031-5041, 1991.
- [104] CHARLY, K. V., KISHAN, G., BHASKAR, T., SIVARAJ, C., Structure and reactivity of vanadium oxide catalysts supported on anatase TiO₂, **Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, p. 6792, 1998.
- [105] CRISTIANI, C., FORZATTI P., BUSCA, G., On the surface-structure of vanadia titania catalysts – combined laser raman and Fourier-transform infrared investigation, **Journal of Catalysis**, v. 116, p. 586-589, 1989.
- [106] LIETTI, L., FORZATTI, P., RAMIS, G., BUSCA, G., BREGANI, F., Potassium doping of vanadia/titania de-no(x)ing catalysis – surface characterization and study, **Applied Catalysis B - Environmental**, v. 3, p. 13-35, 1993.
- [107] CHAN S.S., WACHS, I.E., MURRELL, L.L., WANG, L., HALL, W. K., In-situ laser Raman spectroscopy of supported metal-oxides, **Journal of Physical Chemistry**, v. 88, p. 5831-5835, 1984.
- [108] BAZITO, F. F. C., TORRESI, R. M., Cathodes for lithium ion batteries: the benefits of using nanostructured materials, **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 17, n. 4, p. 627-642, 2006.
- [109] COCCIANTELLI, J. M. DOUMERC, J. P. POUCHARD, M. BROUSSELY M., LABAT, J., Crystal chemistry of electrochemically inserted Li_xV₂O₅, **Journal of Power Sources**, v. 34, p. 103-111, 1991.
- [110] TRANCHANT, A., BLENGINO, J. M., FARCY, J., MESSINA, R., Study of the lithium intercalation/deintercalation processes into V₂O₅ by linear voltammetry

at slow sweep rates, **Journal of The Electrochemical Society**, v.139, p. 1243-1248, 1992.

- [111] ANAISSI, F. J., DEMETS, G. J. F., TOMA, H. E., Electrochemical conditioning of vanadium(V) pentoxide xerogel films, **Electrochemistry Communications**, v. 1, p. 332-335, 1999.
- [112] QUILLARD, S., LOUARN, G., LEFRANT, S. E., MACDIARMID, A. G., Vibrational analysis of polyaniline – a comparative study of leucoemeraldine, emeraldine and pernigraniline bases, **Physicals Reviews B**, v. 50, p. 12496, 1994.
- [113] TRCHOVÁ, M., ŠEDĚNKOVÁ, I., STEJSKAL, J., In-situ polymerized polyaniline films 6. FTIR spectroscopic study of aniline polymerization, **Synthetic Metals**, v. 154, n. 1-3, p. 1, 2005.
- [114] LINDFORS, T., IVASKA, A., Raman based pH measurements with polyaniline, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 580, p. 320, 2005.
- [115] SILVA, J. E. P., TEMPERINI, M. L. A., TORRESI, S. I. C., Secondary doping of polyaniline studies by resonance Raman spectroscopy, **Electrochimica Acta**, v. 44, p.1887-1891, 1999.
- [116] SALA, O., Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho, **Editora UNESP**, 1995, São Paulo – SP.
- [117] WU, C.-G., DEGROOT, D. C., MARCY, H. O., SCHINDLER, J. L., KANNEWURF, C. R., LIU, Y.-J., HIRPO, W., KANATZIDIS, M. G., Redox intercalative polymerization of aniline in V₂O₅ xerogel. The postintercalative intralamellar polymer growth in polyaniline/metal oxide nanocomposites is facilitated by molecular oxygen, **Chemistry of Materials**, v. 8, p. 1992-2004, 1996.